

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-339557

(43)Date of publication of application : 21.12.1993

(51)Int.Cl. C09J167/04  
C09J163/00  
C09J163/00  
// C09J175/04

(21)Application number : 04-152177

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 11.06.1992

(72)Inventor : KITAMURA TADASHI

DOI KIYOTO

KAWASAKI EIICHI

YASHIRO KENICHI

## (54) HOT-MELT ADHESIVE COMPOSITION

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a hot-melt adhesive compsn. which is easily biodegradable, excellent in applicability and instant adhesion properties, and useful for the bonding of a biodegradable plastic by using a thermoplastic resin and a tackifier as the main components, incorporating a specific compd. into either or both of the main components, and specifying the melt viscosity of the compsn.

**CONSTITUTION:** A hot-melt adhesive compsn. is prepd. by using a thermoplastic resin and a tackifier as the main components, incorporating poly(lactic acid) or a lactic acid copolymer resin obtd. from lactic acid and another hydroxycarboxylic acid into either or both of the main components [e.g. a high-molecular poly(D, L-lactic acid) obtd. by the dehydropolycondensation of a D, L-lactic acid as the thermoplastic resin and a poly(lactic acid) having both molecular ends blocked by methyl ester groups and obtd. by the dehydropolycondensation of a D, L-lactic acid wit methyl lactate as the tackifier], and adjusting the melt viscosity of the compsn. to 10-300,000cp at 180-210° C.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.03.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3330390

[Date of registration] 19.07.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 19.07.2005

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] The hot-melt-adhesive constituent which uses thermoplastics and a tackifier as a principal component, is a constituent with which the either or both contain the lactic-acid copolymerization resin guided from polylactic acid or a lactic acid, and other hydroxycarboxylic acid, and is characterized by the melt viscosity of the system being in the range of 10 centipoises to 300,000 centipoise at 180-210 degrees C.

[Claim 2] The hot-melt-adhesive constituent according to claim 1 characterized by being lactic-acid copolymerization resin with which a part or all of thermoplastics and/or a tackifier was guided from the lactic acid of an L type, the polylactic acid of D mold or an L type, and/or D mold, and other hydroxycarboxylic acid.

[Claim 3] Thermoplastics consists of any one sort or two sorts or more of mixture of following (a) - (f). And the thing to be with the macromolecule reforming polylactic acid which has the weight average molecular weight or more by an average of 10,000 at least, and which comes to carry out reforming. The hot-melt-adhesive constituent according to claim 1 or 2 characterized by considering as the low-molecular reforming polylactic resin which a tackifier consists of any one sort or two sorts or more of mixture of following (a) - (f), and has the weight average molecular weight or less by an average of 5000 at least, and which comes to carry out reforming.

(a) Urethane-ized polylactic acid which the lactic-acid copolymerization resin and the diisocyanate compound which were guided from polylactic acid or a lactic acid, and other hydroxycarboxylic acid are made to react at a rate of 2: (1-0.9) by the mole ratio, and is obtained.

(b) Esterification polylactic acid which is made to carry out the dehydration condensation reaction of the lactic-acid copolymerization resin, the diol compound, or dicarboxylic acid guided from polylactic acid or a lactic acid, and other hydroxycarboxylic acid at a rate of 2: (1-0.9) by the mole ratio, and is obtained.

(c) Epoxy denaturation polylactic acid which the lactic-acid copolymerization resin and the diglycidyl compound which were guided from polylactic acid or a lactic acid, and other hydroxycarboxylic acid were made to react at a rate of 2: (1-0.9), and obtained them by the mole ratio.

(d) Urethane-ized denaturation polylactic acid which the diisocyanate compound was made to react at a rate of : (1:1) (1-0.9) by the mole ratio to this molar quantity of either of lactic-acid copolymerization resin, and lactic-acid alkyl ester guided from polylactic acid or a lactic acid, and other hydroxycarboxylic acid, and was obtained.

(e) Silanizing polylactic acid which comes to introduce a hydrolysis nature silyl radical into the lactic-acid copolymerization resin guided from polylactic acid or a lactic acid, and other hydroxycarboxylic acid, or the molecule end of aforementioned (a) - (d).

(f) End esterification polylactic acid which comes to carry out the alkyl esterification blockade of the lactic-acid copolymerization resin guided from polylactic acid or a lactic acid, and other hydroxycarboxylic acid, or the molecule end of aforementioned (a) - (d).

[Claim 4] One which weight average molecular weight uses [ weight average molecular weight ] as at most 5,000 or less polylactic acid, lactic-acid copolymerization resin, or 95 - 30% of the weight of low-molecular reforming polylactic acid as a tackifier as thermoplastics the polylactic acid of the range of 20,000-1 million, lactic-acid copolymerization resin, or 70 to 5% of the weight of macromolecule reforming polylactic acid of hot-melt-adhesive constituents according to claim 1 to 3.

[Claim 5] One which is characterized by the component of either the polylactic acid whose weight average molecular weight weight average molecular weight carries out to the polylactic acid of the range of 70,000-500,000, lactic-acid copolymerization resin, or 10 - 70% of the weight of macromolecule reforming polylactic acid as 3,000 or less polylactic acid, lactic-acid copolymerization resin or 30 - 90% of the weight of low-molecular reforming polylactic acid, and thermoplastics, and is the tackifier and thermoplastics, lactic-acid copolymerization resin or macromolecule reforming polylactic acid making hydroxyl value or the acid number one or less as a tackifier of hot-melt-adhesive constituents according to claim 1 to 3.

[Claim 6] One which is characterized by making all the hydroxyl value or acid numbers of polylactic acid, lactic-acid copolymerization resin, or macromolecule reforming polylactic acid or less into 0.1 of hot-melt-adhesive constituents according to claim 1 to 4.

[Claim 7] Claims 1-3, one hot-melt-adhesive constituent of six publications which are characterized by for thermoplastics using together with at least one kind chosen from a polyamide, polyester, polyester polyurethane, a polycarbonate, and polyolefine of the polylactic acid, lactic-acid copolymerization resin, or macromolecule reforming polylactic acid which is thermoplastics independently or the same, and using.

[Claim 8] a tackifier — rosin ester — and — or claim 1- characterized by using terpene-phenol resin together with the polylactic acid, lactic-acid copolymerization resin, or low-molecular reforming polylactic acid which is a tackifier independently or the same, and using it in 20 - 70% of the weight of the range — one hot-melt-adhesive constituent of the 3, 6, and 7 publications.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Claim 9] at least one sort of wax components further chosen as one of hot-melt-adhesive constituents according to claim 1 to 8 from the natural wax, the ester amide wax, and the polyester wax — and — or the hot-melt-adhesive constituent which made the compatibility-ized plasticizer of polylactic acid contain in 0.1 – 50% of the weight of the range.

[Claim 10] The adhesion approach characterized by using one of hot-melt-adhesive constituents according to claim 1 to 9 for adhesion of biodegradation student plastics.

---

[Translation done.]



## \* NOTICES \*

JPO and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the hot melt adhesive which can be pasted up by the thing suitable for adhesion of recycle fitness and a biodegradable plastic which melting is carried out and is lightly pressed after the regurgitation or spreading. Furthermore, it consists of a hot-melt-adhesive constituent which surely contains a lactic-acid system polymer in detail, alkaline-water collapsibility or a microbially degradable property is demonstrated, and it is related with the hot melt adhesive which suits especially in adhesion of a biodegradable plastic best.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, hot melt adhesive has the property which adhesion completes in an instant only by fusing and carrying out after [ spreading ] cooling immobilization by being a solid-state and heating 100% in ordinary temperature, was widely known as adhesives which can moment paste up a laborsaving mold, and has spread as laborsaving mold adhesives in broad fields, such as bookbinding, \*\*\*\*, woodwork, and automatic sheathing in the car. Low [ which makes polyolefin resin, such as an ethylene-vinyl acetate copolymer, a styrene block copolymer, isobutylene isoprene rubber, an ethylene-ethyl acrylate copolymer, and ionomer resin, polyester, polyamide resin, etc. a thermoplastic base polymer, in addition uses a petroleum system tackifier, a wax, etc. as a principal component especially ] - hyperviscous hot melt adhesive have spread most, and are mainly used also in said field. However, it is in the present condition that that adaptability is missing since the property and the microbially degradable property of hydrolysis nature are very late as the general property poses a problem from the view of saving-resources-izing and pollution-free-izing with conventional-type hot melt adhesive which is in the present condition that the recycle-ized fitness of an adhesion product, the short-time collapsibility in natural-environment-izing, etc. are asked, and was described above, by recent years. that is, conventionally, with the various adhesion products using well-known hot melt adhesive, sufficient adhesion function can be hold for [ of a under / the usual handling conditions ] several years, it can carry out collapse degradation of this adhesives easily by a certain approach at the time of reuse, and have the problem it still be enough to make a function which change [ \*\*\*\* ]-izing of the junction interface into the condition before adhesion hold. moreover, although said recycle fitness, simultaneously the \*\*\*\*\*, the low toxicity of a decomposition component, etc. of the collected hot melt adhesive, etc. are cried for, the stereo of the hot melt adhesive which can respond also to such a request enough is in the situation which still is not thoroughgoing. As advanced technology known from the former, the alkali water-soluble hot-melt-adhesive hot melt adhesive which makes a maleic-anhydride copolymer an active principle is in JP,4-4279,A. Moreover, the water-soluble hot melt adhesive of a polyvinyl alcohol system is known. Although used as a technique on which such advanced technology suits \*\*\*\* of corrugated paper or a carton, and the \*\*\*\*\* application of bookbinding, and those used paper recovery fitness is satisfied, the application is limited and there are difficulties, like the problem of waste water treatment and the collapsibility of polymer confidence are missing. Moreover, although there is the approach of investing solder into a lot of organic solvents, for example, making carry out the heating dissolution of the adhesives as a technique of recycle-izing of making the condition before adhesion recovering the pasted-up solder, and carrying out exfoliation recovery on the other hand, there are the danger of ignition ignition and the problem of odor generating by the solvent. Moreover, on the other hand as thermoplastics with biodegradability, polylactic acid is developed, and the manufacture approach is indicated in USP1,995,970 and USP-3,636,956 grade. And under the environment with which the case where biodegraded polylactic acid 100% completely within one year from several months in the body of an animal, and it was placed all over soil or seawater etc. became wet, decomposition is started in several weeks and having the property which serves as a lactic acid harmless to the body, carbon dioxide gas, and water from one year within several years is also known. However, it is a stereo that the hot-melt-adhesive constituent using polylactic acid with the above-mentioned biodegradability which was rich in spreading fitness, was excellent in adhesion fitness and an initial adhesion property at the moment, and fitted adhesion of recycle fitness and a biodegradable plastic is not developed yet.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is in developing the hot-melt-adhesive constituent which this invention accompanies the above mentioned social background, and is rich in the spreading fitness using a polylactic acid system polymer, and is excellent in adhesion fitness and an initial adhesion property at the moment and which was made to carry out melting of the adhesives in detail, was rich in the recycle fitness which can be pasted up by the regurgitation or applying at arbitration at the predetermined location, and fitted adhesion of a biodegradable plastic. It is the more detailed thing which sufficient adhesion function can be held and can be easily done for collapse degradation of these adhesives by a certain approach at the time of reuse for [ of a under / the usual handling conditions ] several years. Moreover, let me hold a function which changes [ \*\*\*\* ]-izing of the junction interface into the condition before adhesion. Simultaneously, the effect which demonstrates \*\*\*\*\* altogether including hot melt adhesive when adhesion objects, such as a biodegradable plastic, are discarded as

they were, and the decomposition component does not have toxicity to the living thing of the body or a nature, or it has on an environment be very slight. It is development of the hot melt adhesive which can respond to the request of \*\* enough.

[0004]

[The means for solving invention] As a result of inquiring wholeheartedly in order to solve said technical problem, this invention persons were attained by using it in the mode as which polylactic acid or a polylactic acid system polymer was made to specify, and attained this invention. That is, this invention is as follows.

- (1) The hot-melt-adhesive constituent which uses thermoplastics and a tackifier as a principal component, is a constituent with which the either or both contain the lactic-acid copolymerization resin guided from polylactic acid or a lactic acid, and other hydroxycarboxylic acid, and is characterized by the melt viscosity of the system being in the range of 10 centipoises to 300,000 centipoise at 180-210 degrees C.
- (2) The hot-melt-adhesive constituent of one above-mentioned publication characterized by being lactic-acid copolymerization resin with which a part or all of thermoplastics and/or a tackifier was guided from the lactic acid of an L type, the polylactic acid of D mold or an L type, and/or D mold, and other hydroxycarboxylic acid.
- (3) Thermoplastics consists of any one sort or two sorts or more of mixture of following (a) - (f). And the thing to be with the macromolecule reforming polylactic acid which has the weight average molecular weight or more by an average of 10,000 at least, and which comes to carry out reforming, The hot-melt-adhesive constituent of 1 or 2 publications of the above characterized by considering as the low-molecular reforming polylactic resin which a tackifier consists of any one sort or two sorts or more of mixture of following (a) - (f), and has the weight average molecular weight or less by an average of 5000 at least, and which comes to carry out reforming.
  - (a) Urethane-ized polylactic acid which the lactic-acid copolymerization resin and the diisocyanate compound which were guided from polylactic acid or a lactic acid, and other hydroxycarboxylic acid are made to react at a rate of 2: (1-0.9) by the mole ratio, and is obtained.
  - (b) Esterification polylactic acid which is made to carry out the dehydration condensation reaction of the lactic-acid copolymerization resin, the diol compound, or dicarboxylic acid guided from polylactic acid or a lactic acid, and other hydroxycarboxylic acid at a rate of 2: (1-0.9) by the mole ratio, and is obtained.
  - (c) Epoxy denaturation polylactic acid which the lactic-acid copolymerization resin and the diglycidyl compound which were guided from polylactic acid or a lactic acid, and other hydroxycarboxylic acid were made to react at a rate of 2: (1-0.9), and obtained them by the mole ratio.
  - (d) Urethane-ized denaturation polylactic acid which the diisocyanate compound was made to react at a rate of : (1:1) (1-0.9) by the mole ratio to this molar quantity of either of lactic-acid copolymerization resin, and lactic-acid alkyl ester guided from polylactic acid or a lactic acid, and other hydroxycarboxylic acid, and was obtained.
  - (e) Silanizing polylactic acid which comes to introduce a hydrolysis nature silyl radical into the lactic-acid copolymerization resin guided from polylactic acid or a lactic acid, and other hydroxycarboxylic acid, or the molecule end of aforementioned (a) - (d).
  - (f) End esterification polylactic acid which comes to carry out the alkyl esterification blockade of the lactic-acid copolymerization resin guided from polylactic acid or a lactic acid, and other hydroxycarboxylic acid, or the molecule end of aforementioned (a) - (d).
- (4) One hot-melt-adhesive constituent of the one to 3 above-mentioned publications which weight average molecular weight uses [ weight average molecular weight ] as at most 5,000 or less polylactic acid, lactic-acid copolymerization resin, or 95 - 30% of the weight of low-molecular reforming polylactic acid as a tackifier as thermoplastics the polylactic acid of the range of 20,000-1 million, lactic-acid copolymerization resin, or 70 to 5% of the weight of macromolecule reforming polylactic acid. Weight average molecular weight as a tackifier (5) 3,000 or less polylactic acid, lactic-acid copolymerization resin, or 30 - 90% of the weight of low-molecular reforming polylactic acid Weight average molecular weight carries out as thermoplastics to the polylactic acid of the range of 70,000-500,000, lactic-acid copolymerization resin, or 10 - 70% of the weight of macromolecule reforming polylactic acid. One hot-melt-adhesive constituent of the one to 3 above-mentioned publications characterized by the component of either the polylactic acid which is the tackifier and thermoplastics, lactic-acid copolymerization resin or macromolecule reforming polylactic acid making hydroxyl value or the acid number one or less.
- (6) One hot-melt-adhesive constituent of the one to 4 above-mentioned publications characterized by making all the hydroxyl value or acid numbers of polylactic acid, lactic-acid copolymerization resin, or macromolecule reforming polylactic acid or less into 0.1.
- (7) Above 1-3, one hot-melt-adhesive constituent of six publications which are characterized by for thermoplastics using together with at least one kind chosen from a polyamide, polyester, polyester polyurethane, a polycarbonate, and polyolefine of the polylactic acid, lactic-acid copolymerization resin, or macromolecule reforming polylactic acid which is thermoplastics independently or the same, and using.
- (8) a tackifier — rosin ester — and — or above-mentioned 1- characterized by using terpene-phenol resin together with the polylactic acid, lactic-acid copolymerization resin, or low-molecular reforming polylactic acid which is a tackifier independently or the same, and using it in 20 - 70% of the weight of the range — one hot-melt-adhesive constituent of the 3, 6, and 7 publications.
- (9) at least one sort of wax components further chosen as one hot-melt-adhesive constituent of the one to 8 above-mentioned publications from the natural wax, the ester amide wax, and the polyester wax — and — or the hot-melt-adhesive constituent which made the compatibility-ized plasticizer of polylactic acid contain in 0.1 - 50% of the weight of the range.
- (10) The adhesion approach characterized by using one hot-melt-adhesive constituent of the one to 9 above-mentioned publications for adhesion of biodegradation student plastics.

[0005] This invention is explained below at a detail. It is the description most that the hot-melt-adhesive constituent of this invention is the alkaline-water collapsibility or the microbially degradable hot-melt-adhesive constituent which makes both



thermoplastics component tackifier both [ either or ] contain the lactic-acid copolymerization resin guided from polylactic acid or a lactic acid, and other hydroxycarboxylic acid, and has the melt viscosity of the system in the range of 10 centipoises to 300,000 centipoise at 180-210 degrees C from the purpose of the invention. Adhesives are very weak and it is almost impractical only at said thermoplastics, the hot melt adhesive which consisted of only one components of the tackifiers, and that it is because 300,000 centipoise is exceeded or it is satisfied with systems, such as below 00010 centipoise, of neither adhesion spreading workability nor adhesion practical use physical properties enough, and can be satisfied only with thermoplastics of neither wettability nor a spreading operational characteristic enough in detail and a tackifier. The lactic-acid copolymerization resin guided from said polylactic acid or lactic acid, and other hydroxycarboxylic acid should make one of components, and said thermoplastics and the lactic-acid copolymerization resin guided to one component of the tackifiers from the lactic acid of the polylactic acid of an L type and/or D mold or an L type, and/or D mold, and other hydroxycarboxylic acid specifically contain in this invention. especially — desirable — all the components of thermoplastics and a tackifier — an L type — and — or it is desirable to make the lactic-acid copolymerization resin guided from the lactic acid of the polylactic acid of D mold or an L type, and/or D mold and other hydroxycarboxylic acid contain. The lactic-acid copolymerization resin (lactic-acid copolymerization resin is only named a lactic-acid copolymer generically below.) guided from the lactic acid of the polylactic acid of an L type given in this invention, D mold, and LD compound die or an L type, and/or D mold, and other hydroxycarboxylic acid It is mentioned as an example with the typical object obtained by the following approaches, for example, the lactic acid or its mixed lactic acid of an L type or D mold is used as a start raw material. After obtaining the object which was made to carry out the direct dehydration polycondensation of them, and obtained them, and the object which was compounded from the annular dimer of said lactic acid and which is usually called lactide, what was made to carry out a ring breakage polycondensation further, and was obtained is raised. moreover, mixture with the lactide which contains said a part of lactic acid of an L type and/or D mold in the lactic-acid copolymer guided from said lactic acid and other hydroxycarboxylic acid — or if it is polylactic acid and the lactic-acid copolymer of said lactide which are the object which also includes the lactic-acid copolymer guided from copolymerizable monomers, such as epsilon-caprolactone and glycolide, as it is independent, and especially constraint does not have in the synthetic means, and are already obtained by the well-known approach, it can be used preferably.

[0006] It is the purpose for which said polylactic acid and lactic-acid copolymer attain improvement stabilization of the thermal stability of an adhesion constituent, or an adhesion property at this invention, and it is good to consider as low or macromolecule reforming polylactic acid which was shown at following (a) - (f) and which comes to carry out reforming. In addition, by the following publications, low-molecular reforming polylactic acid means the object by which a classification definition is carried out as a tackifier component, and, on the other hand, macromolecule reforming polylactic acid means the object by which a classification definition is carried out as a thermoplastics component by them.

(a) The urethane-ized polylactic acid which the lactic-acid copolymerization resin and the diisocyanate compound which were guided from polylactic acid or a lactic acid, and other hydroxycarboxylic acid are made to react at a rate of 2: (1-0.9) by the mole ratio, and is obtained For example, made polylactic acid or a lactic-acid copolymer react with a diisocyanate compound, and obtained it. It is urethane-ized polylactic acid of low [ which was made to carry out urethane-ized reforming of the so-called polylactic acid or the piece end hydroxyl of a lactic-acid copolymer, and obtained it ], or the amount of macromolecules. The urethane-ized polylactic acid of low [ which polylactic acid, or a lactic-acid copolymer and a well-known diisocyanate compound is made to react at a rate of 2: (1-0.9) by the mole ratio and is obtained ], or the amount of macromolecules is mentioned. Especially by the object which may use an object with a well-known diisocyanate compound, and is restrained, although there is nothing, the following objects are the examples of representation. For example, there is fat group G SOSHIANA, such as aroma group diisocyanates, such as naphthalene diisocyanate, tolylene diisocyanate, xylylene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, and tetramethyl xylylene diisocyanate, and isophorone diisocyanate, tetramethylen diisocyanate, etc.

(b) The esterification polylactic acid which is made to carry out the dehydration condensation reaction of the lactic-acid copolymerization resin, the diol compound, or dicarboxylic acid guided from polylactic acid or a lactic acid, and other hydroxycarboxylic acid at a rate of 2: (1-0.9) by the mole ratio, and is obtained For example, made polylactic acid or a lactic-acid copolymer react with a diol compound or dicarboxylic acid, and obtained it. It is esterification polylactic acid of low [ which was made to carry out esterification reforming of the piece end carboxyl group of the so-called polylactic acid or a lactic-acid copolymer, and obtained it ], or the amount of macromolecules. The esterification polylactic acid of low [ which is made to carry out the dehydration condensation reaction of polylactic acid or a lactic-acid copolymer, a well-known diol compound, or the dicarboxylic acid at a rate of 2: (1-0.9) by the mole ratio, and is obtained ], or the amount of macromolecules is mentioned. Especially by the object which may use an object with a well-known diol compound, and is restrained, although there is nothing, the following objects are the examples of representation. for example, the glycols and bisphenol A which are represented with ethylene glycol, a diethylene glycol, triethylene glycol, propylene glycol, dipropylene glycol, tripropylene glycol, 1,4-butanediol, neopentyl glycol, a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, etc., Bisphenol F, or its ethylene — and — or a propylene addition product etc. is mentioned.

[0007] Moreover, especially by the object which may use an object with said well-known dicarboxylic acid, and is restrained, although there is nothing, the following objects are the examples of representation. For example, representation aroma group JIKARUBON is mentioned by the fat group dicarboxylic acid represented with a succinic acid, a maleic acid, a propionic acid, etc., the phthalic acid, and the fumaric acid.

(c) The epoxy denaturation polylactic acid which the lactic-acid copolymerization resin and the diglycidyl compound which were guided from polylactic acid or a lactic acid, and other hydroxycarboxylic acid were made to react at a rate of 2: (1-0.9), and obtained them by the mole ratio For example, made polylactic acid or a lactic-acid copolymer react with a diglycidyl compound, and obtained it. It is epoxy denaturation polylactic acid of low [ which was made to carry out reaction reforming of the piece end carboxyl group of the so-called polylactic acid or a lactic-acid copolymer to a glycidyl group, and obtained it ], or the amount of macromolecules. Said epoxy denaturation polylactic acid which is made to carry out the dehydration condensation reaction of

polylactic acid, or a lactic-acid copolymer and a well-known diglycidyl compound at a rate of 2: (1-0.9) by the mole ratio, and is obtained is mentioned. Especially by the object which may use an object with a well-known diglycidyl compound, and is restrained, although there is nothing, the following objects are the examples of representation. For example, bisphenol A and a bisphenol female mold diglycidyl ether system epoxy resin, The aroma group diglycidyl compound represented with naphthalene diglycidyl ether, Neopentyl diglycidyl ether, ethylene glycol diglycidyl ether, Diethylene-glycol diglycidyl ether, triethylene glycol diglycidyl ether, Propylene glycol diglycidyl ether, dipropylene glycol diglycidyl ether, The diglycidyl compound of the glycols represented with tripropylene glycol diglycidyl ether and 1,4-butanediol diglycidyl ether and another alicycle group diglycidyl compound are mentioned.

(d) The urethane-ized denaturation polylactic acid which the diisocyanate compound was made to react at a rate of : (1:1) (1-0.9) by the mole ratio to this molar quantity of either of lactic-acid copolymerization resin, and lactic-acid alkyl ester guided from polylactic acid or a lactic acid, and other hydroxycarboxylic acid, and was obtained For example, polylactic acid, or a lactic-acid copolymer and lactic-acid alkyl ester (lactic-acid alkyl ester is only called an alkyl lactic acid by this invention below.) Made said diisocyanate compound react to this molar quantity, and obtained. Reaction reforming of the piece end hydroxyl of the so-called polylactic acid or a lactic-acid copolymer, and an alkyl lactic acid is carried out to an isocyanate radical. The urethane-ized conversion polylactic acid of low [ by which polylactic acid, or every one lactic-acid copolymer and alkyl lactic acid were combined with the end molecule through said diisocyanate compound, respectively ], or the amount of macromolecules, The urethane denaturation polylactic acid of low [ by which polylactic acid or the alkyl lactic-acid addition product of a lactic-acid copolymer was combined with the end molecule through said diisocyanate compound, respectively ], or the amount of macromolecules is mentioned. The aforementioned urethane denaturation polylactic acid which is made to carry out the condensation reaction of said well-known diisocyanate compound at a rate of : (1:1) (1-0.9) by the mole ratio to this molar quantity of polylactic acid, or a lactic-acid copolymer and an alkyl lactic acid, and is obtained is mentioned.

[0008] As said alkyl lactic acid, although there is especially no constraint, it is an example preferably desirable [ 30 or less carbon number ] from a with a carbon number of five or less alkyl lactic acid being preferably good, for example, objects, such as methyl lactate (alias name 2-hydroxypropanoic-acid methyl), ethyl lactate (alias name 2-hydroxypropanoic-acid ethyl), lactic-acid propyl (alias name 2-hydroxypropanoic-acid propyl), and butyl lactate (alias name 2-hydroxypropanoic-acid butyl), being easily available 18 or less carbon number. As an approach of obtaining the urethane denaturation polylactic acid of low [ by which polylactic acid, or a lactic-acid copolymer and an alkyl lactic acid were combined with the end molecule through said diisocyanate compound, respectively ], or the amount of macromolecules The diisocyanate compound in which the property from which the activity rate of reaction of the isocyanate radical represented especially with the object to restrain by the tolylene diisocyanate of an equimolecular amount, for example to polylactic acid, a lactic-acid copolymer, or an alkyl lactic acid although there is nothing differed, respectively is shown is made to act slowly. Later, The method of making one equimolecular amount act and obtaining it now, etc. is a typical example. although there is nothing by the object to restrain especially as an approach of obtaining low or macromolecule urethane denaturation polylactic acid with which the alkyl lactic-acid addition product of polylactic acid was combined with the end molecule through said diisocyanate compound, respectively — polylactic acid and an alkyl lactic acid — an equimolecular amount — perfect — after an esterification reaction or a lactic-acid copolymer, and an alkyl lactic acid — an equimolecular amount — the approach of making said diisocyanate compound of an equimolecular amount act slowly further to the resultant, and acquiring etc. is completely a typical example after an esterification reaction.

(e) The silanizing polylactic acid which comes to introduce a hydrolysis nature silyl radical into the lactic-acid copolymerization resin guided from polylactic acid or a lactic acid, and other hydroxycarboxylic acid, or the molecule end of aforementioned (a) - (d) for example, the activity hydroxyl of polylactic acid, a lactic-acid copolymer, or the molecule end of aforementioned (a) - (d) — and — or it can react to an activity carboxyl group — For example, a trimethoxy epoxy silane, a dimethoxymethyl epoxy silane, JI or the trimethoxysilane monomer represented with a trimethoxy isocyanate silane and a dimethoxymethyl isocyanate silane, The silanizing polylactic acid of low [ which alkoxysilane monomer, such as JI represented with a TORIETOKI epoxy gardenia fruit run, a JIETOKI methyl epoxy silane, and a TORIETOKI seesaw cyanate silane or a triethoxysilane derivative, is made to act, and is obtained ], or the amount of macromolecules is typical.

[0009] (f) Carry out the alkyl esterification blockade of the lactic-acid copolymerization resin guided from polylactic acid or a lactic acid, and other hydroxycarboxylic acid, or the molecule end of aforementioned (a) - (d). The end esterification polylactic acid of low [ which carried out the alkyl esterification blockade and obtained polylactic acid, the lactic-acid copolymer, or the molecule end of the - (d) \*\* (aforementioned / a /) with the becoming end esterification polylactic acid ], or the amount of macromolecules is raised. as the alkyl esterification agent — the piece end activity hydroxyl of polylactic acid — and — or the already well-known alkyl esterification agent which can react to an activity carboxyl group may be used, and especially constraint is mentioned as an example with typical the following, although there is nothing. For example, as an alkyl esterification agent which acts on the piece end activity carboxyl group of polylactic acid, although there is especially no constraint, there is a with a carbon number of five or less fat group or aroma group alcohols preferably 18 or less carbon number 30 or less carbon number. On the other hand, as an alkyl esterification agent which acts on the piece end activity hydroxyl of polylactic acid, although there is especially no constraint, a with a carbon number of five or less fat group, or aroma \*\*\*\* and the other aforementioned alkyl lactic acid is mentioned preferably 18 or less carbon number 30 or less carbon number. In this invention, various reforming polylactic resin (aforementioned a) given in - (f) by the independent system or using it, making it compound the pasted up object of the hot-melt-adhesive constituent of this invention is received — moderate — getting wet — a property — It is common use when being able to enable adjustment or achievement of properties, such as moderate alkaline-water collapsibility and a microbially degradable rate, at arbitration, therefore carrying out selection use of the reforming polylactic resin (aforementioned a) given in - (f) suitably according to the purpose attains this invention. Especially the thing polylactic acid or a lactic-acid copolymer is begun, and polylactic acid or reforming polylactic resin given in (e) is especially used [ a thing ] for reforming polylactic resin (aforementioned a) given in - (f) as the thermoplastics component or tackifier

component of this invention preferably as a hot-melt-adhesive constituent of this invention suitable for the adhesion application of earthenware, glass, a metal, paper, wood, etc. and a biodegradable plastic is desirable. Moreover, it is a greatly desirable mode to begin polylactic acid or a lactic-acid copolymer as a hot-melt-adhesive constituent of this invention suitable for especially adhesion of biodegradable plastics, and to use polylactic acid or reforming polylactic resin given in (f) for reforming polylactic resin (aforementioned a) given in - (f) as the thermoplastics component or tackifier component of this invention preferably especially.

[0010] Suppose that the lactic-acid copolymer and said reforming polylactic resin of polylactic acid or a lactic acid, and other hydroxycarboxylic acid are only collectively called polylactic resin in this invention the following described above in the following publications. Although it can be used preferably, especially there will be no constraint if other hydroxycarboxylic acid given in this invention is already well-known objects, the following is mentioned as a typical example. For example, a glycolic acid, 3-hydroxybutyric acid, 4-hydroxybutyrate, a 4-hydroxy valeric acid, 5-hydroxyl valeric acid, and a 6-hydroxy caproic acid can use it preferably, especially a glycolic acid is a desirable example. In the hot-melt-adhesive constituent of this invention which used the lactic-acid copolymer obtained from especially a lactic acid and other hydroxycarboxylic acid as polylactic resin, the property of hydrolysis is delayed slightly and a microbially degradable property is a greatly desirable example from comparable as pure polylactic acid (semantics of the polymer guided only from the lactic acid 100%). The lactic-acid copolymer obtained from a lactic acid and other above mentioned hydroxycarboxylic acid in this invention is used as a start raw material. The hot-melt-adhesive constituent using reforming and the guided polylactic resin in a reforming means the above (e) or given in (f). The lactic-acid copolymer of a lactic acid and other above mentioned hydroxycarboxylic acid is similarly used as a start raw material. Furthermore, under the independence or said its existence of said alkyl lactic acid of a lactic-acid copolymer and an equimolecular amount The hot-melt-adhesive constituent using reforming and the guided polylactic resin etc. delays the property of hydrolysis slightly with the reforming means of the aforementioned (a) publication. A microbially degradable property is a greatly desirable mode from comparable as pure polylactic acid (semantics of the polymer guided only from the lactic acid 100%). Moreover, the polylactic resin of the amount of macromolecules which carried out the classification definition as thermoplastics of this invention means 10,000 or more objects with weight-average-molecular-weight measured value, and it is preferably desirable 20,000-1 million, and to consider as the range of 70,000-500,000 preferably especially. In this invention, the classification definition of the 10,000 or less low-molecular polylactic resin is carried out at a tackifier component. On the other hand, when using it as a tackifier component, as described above, weight average molecular weight may be annular lactide of a lactic acid well [ it is especially desirable and / 3,000 or less ] 5,000 or less preferably 10,000 or less.

[0011] In the hot-melt-adhesive constituent of this invention, it does not interfere at all that weight average molecular weight considers as any 1 component or compound component of the polylactic resin of the 10,000 or more amounts of macromolecules or other well-known thermoplastics as thermoplastics. The operating rate as those thermoplastics Weight average molecular weight carries out [ 70 - 5% of the weight of the range, ] concomitant use use of the polylactic resin of the amount of macromolecules of the range of 10,000-1 million at the thermoplastics and said rate of independent or others as thermoplastics preferably. It is a desirable mode from the point of adhesion spreading workability and adhesion dependability that weight average molecular weight uses the polylactic resin of the amount of macromolecules of the range of 70,000-500,000 in 70 - 10% of the weight of the range independently as thermoplastics preferably especially. Moreover, the range especially of weight average molecular weight is 70,000-500,000, and it is an especially desirable mode from the ability of the hydroxyl value or acid number of said use mode preferably made or less into 0.1 at most one or less to improve the thermal stability and hue stability of a constituent of this invention. In the hot-melt-adhesive constituent of this invention, it does not interfere at all that weight average molecular weight considers as any 1 component or compound component of the polylactic resin of 10,000 or less low molecular weight or other well-known tackifiers as a tackifier. The operating rate as those tackifiers is a mode with 95 - 30% of the weight of the range, that weight average molecular weight carries out concomitant use use of the polylactic resin of 5,000 or less low molecular weight at the thermoplastics and said rate of independent or others as thermoplastics preferably, and desirable from the point of an adhesion \*\*\*\* property weight average molecular weight using the polylactic resin of 3,000 or less low molecular weight in 90 - 30% of the weight of the range independently as a tackifier preferably especially. Moreover, it is an especially desirable mode at most one or less from the ability of the hydroxyl value or acid number of said use mode to which weight average molecular weight makes the acid number 0.1 or less especially preferably or less by 3,000 to improve the thermal stability and hue stability of a constituent of this invention. Moreover, the use mode to which hydroxyl value or the acid number makes thermoplastics and any polylactic resin of a tackifier 0.1 or less especially preferably is especially most desirable mode at most one or less. It is from there being a case where react mutually in 180-210-degree-C melting condition, viscous behavior is not fixed at the time of the dissolution, and it is not satisfied with the configuration with which two kinds of polylactic acid molecule end groups have a carboxyl group and hydroxyl, respectively of thermal stability as the reason although there is nothing what restrains this invention.

[0012] In this invention, using other thermoplastics (other thermoplastics only being called a base polymer by the following publications in the semantics distinguished from the amount polylactic resin of giant molecules) it was indicated below that already described above by the part or independent is included. namely, — for example, the mode which the base polymer indicated below is used [ mode ] independently and makes a tackifier contain the polylactic resin which is an indispensable component — or it is saying that your may be in the reverse mode. As a base polymer, there is especially no constraint in properties, such as its class, molecular weight, and polylactic resin, compatibility (polymer blend stability), and a well-known base polymer can be used. Preferably, in part, it is desirable compatibility or to dissolve completely with polylactic resin, and this invention can be attained by using the base polymer which is rich in polymer blend stability, selecting it suitably. The polyolefine represented with the ethylene system copolymer resin well-known as a base polymer represented with ethylene-vinyl acetate resin, ethylene-ethyl acrylate resin, and ethylene-butene resin, for example, isobutylene isoprene rubber, natural rubber, the polyolefine rubber represented with a polyisobutylene, polystyrene resin, polyethylene resin, polypropylene resin, and styrene

block-copolymer resin is mentioned. In addition, a polyamide, polyester, polyurethane, polyimide, acrylic resin, ionomer resin, etc. are raised. A polyamide, polyester, polyester polyurethane, a polycarbonate, and polyolefine are mentioned preferably, and independent or the mode which used together with the polylactic resin of the amount of macromolecules, and was used is desirable considering those at least one kind as a base polymer.

[0013] \*\* with desirable the melt viscosity of the hot melt adhesive of this invention using the blending ratio of coal in the case of using together of a base polymer and the polylactic resin of the amount of macromolecules within the limits of 10 centipoises to 300,000 centipoise with 180–210-degree-C measured value and its concomitant use rate may be arbitrary. However, neither alkaline-water collapsibility nor microbial degradability serves as a high constituent (or recycle fitness includes giving the constituent of this invention which can be performed easily and easily) also until it says, so that the operating rate of polylactic resin is high as much as possible. In this invention, using other tackifiers it was indicated below that already described above by the part or independent is included. That is, other tackifiers (by the following publications, other tackifiers are only called a tackifier in the semantics distinguished from low-molecular-weight polylactic acid) indicated below, for example may be used independently, and you may be by the mode which makes thermoplastics contain the polylactic resin which is an indispensable component, and its reverse. As a tackifier, there is especially no constraint in properties, such as its class, molecular weight, and polylactic resin, compatibility (polymer blend stability), and you may be by the well-known tackifier. It is desirable compatibility or to dissolve completely with polylactic resin, and a part can be preferably used, if it is the tackifier which demonstrates the operation effectiveness which hypoviscosity-izes a thermoplastics component at the time of heat.

[0014] Rosin well-known as a tackifier, or its derivative, Terpene resin, and the derivative, petroleum resin guided from the oil-cracking fraction of carbon numbers 5–9, Dicyclopentadiene resin, coumarone-indene resin, ketone resin, There are xylene resin, acrylic ONOGOMA resin, polyester oligomer resin, etc. in addition — \*\* — it carries out, well-known biodegradability oligomer other than polylactic acid is also mentioned, and generally, in ordinary temperature, said resin of 5,000 or less low molecular weight etc. is preferably mentioned thousands or less as a solid-state, a semisolid, or liquefied number average molecular weight is high. With well-known biodegradability resin oligomer other than said polylactic acid, the ring breakage oligomer resin of oligomer and its copolymerization oligomer of for example, 3-hydroxy butyric acid or 3-hydronalium KISHIBA relic acid \*\*, and also epsilon-caprolactone etc. is mentioned. as a tackifier — especially — desirable — rosin ester — and — or terpene-phenol resin is mentioned, the operating rate is 20 – 70% of the weight of the range, and independent or its mode which is the sum total rate used together with low-molecular polylactic resin, and is made into said range is good. At least one sort of wax components further chosen as the constituent of said mode from the natural wax, the ester amide wax, and the polyester wax with the hot melt adhesive of this invention and the mode which made \*\* contain in 1 – 30% of the weight of the range preferably in 0.1 – 50% of the weight of the range again are desirable from effectiveness, such as grant of that the adhesion setting time and flexibility of the hot melt adhesive of this invention are improvable and a moderate water-repellent property, being demonstrated. It is defined as the object which also includes the compatibility-ized plasticizer of the base polymer resin described above although the compatibility-ized plasticizer of polylactic acid was an example with the following typical objects. For example, JI or the triacetate system plasticizer represented with the dialkyl phthalate system plasticizer represented with dioctyl phthalate, dibutyl phthalate, and di-isodecyl phthalate, the dialkyl horse mackerel peat system plasticizer represented with dioctyl adipate, triacetin, and neopentyl diacetate as a compatibility-ized plasticizer of polylactic acid is mentioned. Moreover, sp value (SORUBIIRI tea parameter value) guided from organic acids, such as a citric acid and an adipic acid, is an example with the sufficient polyester plasticizer of the range of 8–9.5, the sufficient ester system plasticizer of vegetable oil, etc. A triacetin system plasticizer and the ester system plasticizer of vegetable oil are raised as an object in which the property of polylactic resin and very good compatibility is shown especially preferably.

[0015] The hot-melt-adhesive constituent of this invention can be made to contain the following additives beforehand just before content or use (at the time of adhesion use) if needed. As the additive, you may be the well-known following by the object beforehand fixed or encapsulated in part with a certain compound the microorganism, a fungus, etc. which eat a bulking agent and pigments, such as a weatherproof modifier and an inorganic substance, a color, a thermal stability assistant, a surfactant, a hydrolysis nature co-catalyst, and the organic substance be mentioned, and pass through the original operation effectiveness of those additives, and make it discovered by the time purpose (masking is included). It is possible for there to be especially no constraint in the adjustment processing approach and the final gestalt of a hot-melt-adhesive constituent of this invention, and to adopt an approach well-known as the general manufacture approach, for example, it is good by carrying out the heating dissolution of each component resin through kneading or churning dissolver of a melting churning iron pot, a kneader iron pot, etc. Moreover, as the ejection processing gestalt, as for modes, such as a pellet, a block, fine particles, a film, and a stick, constraint does not have the processing package approach of saving said the processing product stably further till use in any way, and a well-known package mode may be used, for example. There is no limitation in a container or the conveyance approach. It is good by determining a product mode suitably according to the alkaline-water collapsibility and the microbially degradable property which are a property of the hot-melt-adhesive constituent of this invention in short. Although there is especially no limitation in the main pasted up object which used the hot-melt-adhesive constituent of this invention, it is good for beginning a biodegradable plastic, and inorganic substances, such as a metal, a stone, pottery, glass, concrete, gypsum fibrosum, and ceramics, wood, paper, cloth, a nonwoven fabric, and plastics being mentioned, and being aimed at those various necessities and industrial use necessities. The papers and aluminum with a strong request of the recycle fitness from the main purpose of this invention, glass, and a biodegradable plastic are the desirable examples for adhesion.

[0016] It is the thing of the plastics with which collapsing by the microorganism, especially fungus which exist in a nature is admitted, and the matter of a publication is already known below and a biodegradable plastic is a desirable example, although there is especially no limitation. the copolymer resin and 3-hydroxy butyric acid which were guided from polylactic acid, a lactic acid, and other hydroxycarboxylic acid as an example, and 3-hydronalium KISHIBA relic — the industrial plastics which carried out blend denaturation of the copolymer resin of being acid, poly caprolactone resin, and the starch is mentioned. The hot-melt-

adhesive constituent of this invention can also be used for the above mentioned color material (BAIDA application for sensible-heat color material), such as a coating besides the application as adhesives, a toner, and ink, etc.

[0017]

[Example] Especially although the example of this invention is indicated below, there is nothing what restrains this invention. Moreover, % of a publication among an example and the section express weight % and the weight section, respectively. Moreover, each notation given in an ordinary state bond strength term given in front Naka expresses the following properties, respectively. Notation O: Whether shear peel strength is \*\*\*\* of paper, two or more 5 kg/cm.

O : for shear peel strength, the \*\*\*\* probability of paper is the range of about 10 - 50% or 2 - 5 kg/cm<sup>2</sup>.

\*\*shear peel strength — \*\*\*\* of paper — the case of whether it is thin surface material \*\* and two or less 2 kg/cm.

To the tales, doses of example 1. L-lactic acid and D-lactic acid, dehydration condensation polymerization was performed with the azeotropic temperature of 140 degrees C of water the bottom of a brewing \*\* xylene solvent, and among the nitrogen air current for 50 hours, 0.3% in the end of tin powder and 0.06% of lauryl alcohol was made final a decatalyst and filtration with desolventization as a catalyst, and LD mold macromolecule polylactic acid (thermoplastics - A) of weight-average-molecular-weight 46,000 was obtained. Moreover, the low-molecular polylactic acid (tackifier - a) of weight average molecular weight 2,200 with which dehydration condensation polymerization of the methyl lactate was carried out to LD (1:1) mixing lactic acid for the brewing \*\* internal temperature of 150 degrees C / bottom 3 hours of reduced pressure, and both ends were separately blocked by the methyl ester radical was obtained. 180-200-degree-C melt viscosity of hot-melt-adhesive (b) which consists of the 50 sections of the thermoplastics-A and the 50 sections of tackifier-a was the constituent of transparence colorlessness of the range of about one to 30,000 centipoise. In addition, the melt viscosity change after 190 degrees C / 24-hour neglect of this hot-melt-adhesive (b) was as stable as less than 10%. The Table -1 publication was pasted up from the hot melt hand gun "NYUUMERUTA90 mold" adjusted to 190 degrees C in this hot-melt-adhesive (b). Moreover, in spreading and a regurgitation workability trial of the bead performed by the hot melt hand gun "NYUUMERUTA90 mold", the hot melt applicator "a model 2300" of Nordson, the hot melt applicator "PS250" of Meltex, etc. or the shape of a field, a spray, etc., they were spreading or the adhesives which can carry out the regurgitation and is rich in an applicator property smoothly about the amount of arbitration. Moreover, hot-melt-adhesive (b) independent biodegradability and the test result of an alkali hydration moisture solution were also doubled, and it indicated to Table -1:

[0018] Ring opening polymerization was performed for the 0.01 sections of the first tin of an octanoic acid, and the 0.005 sections of stearyl alcohol to 1.5 mols (216 sections) of example 2.L-lactide at the inside of a brewing \*\* nitrogen air current, and the temperature of less than 185 degrees C, and the L type macromolecule polylactic acid (thermoplastics - B) of weight-average-molecular-weight 103,000 was obtained. 180-200-degree-C melt viscosity of hot-melt-adhesive (b) which consists of the 40 sections of the thermoplastics-B and the 60 sections of tackifier-a obtained in the example 1 was the constituent of transparence colorlessness of the range of about two to 50,000 centipoise. In addition, the melt viscosity change after 190 degrees C / 24-hour neglect of this hot-melt-adhesive (b) was as stable as less than 10%. The Table -1 publication was pasted up from the hot melt hand gun "NYUUMERUTA -90 mold" adjusted to 190 degrees C in this hot-melt-adhesive (b). Moreover, the result of the same spreading and regurgitation workability trial as the example 1 of hot-melt-adhesive (b) was good. Moreover, hot-melt-adhesive (b) independent biodegradability and the test result of an alkali hydration moisture solution were also doubled, and it indicated to Table -1.

Instead of an example 3 - 1.5 mols of 5.L-lactide (216 sections), the L type macromolecule polylactic acid (thermoplastics - C, D, E) which is the copolymer of L-lactide and hydroxycarboxylic acid like an example 2 was obtained except having considered as the L-lactide 108 section and the 108 sections of hydroxycarboxylic acid. For an example 5 and a product, weight average molecular weight is L type giant-molecule polylactic acid (thermoplastics - E) of 110,000 about the case where weight average molecular weight is [ the L type giant-molecule polylactic acid (thermoplastics-D) of 110,000 and the hydroxycarboxylic acid of an example 4 and a product ] epsilon caprolactam about the case where weight average molecular weight is [ the L type giant-molecule polylactic acid (thermoplastics-C) of 100,000 and the hydroxycarboxylic acid of an example 3 and a product ] glycolide about the case where hydroxycarboxylic acid is D-lactide. Moreover, the acid number by which both ends were separately blocked similarly by the butyl ester group from L-lactic acid and butyl lactate with the example 1 having shown obtained the low-molecular polylactic acid (adhesion grant material - b) of 0.1 or less weight average molecular weight 3,500. The hot melt adhesive which consists of the 40 sections of the thermoplastics-C, and the 60 sections of tackifier-b (Ha), The ten sections of Arakawa chemistry company goods KE-311 which are transparence rosin ester as a tackifier as well as the 40 sections of thermoplastics-D, and the 40 sections of tackifier-b, Hot-melt-adhesive (d) which consists of the ten sections of carnauba wax as a wax, The ten sections of Yasuhara Chemical goods YS Pori Starr T-115 who is terpene-phenol resin as a tackifier as well as the 40 sections of thermoplastics-E, and the 40 sections of tackifier-b, Hot-melt-adhesive (e) and 180-200-degree-C melt viscosity of \*\*\*\*\* which consist of the ten sections of a beeswax wax as a wax were the constituent of the range of about 7000 centipoises - 35,000 centipoise generally. In addition, all melt viscosity change after 190 degrees C / 24-hour neglect of this hot melt adhesive (Ha, NI, HO) was adhesives constituents which are rich in less than 10% and heat stability. From the hot melt hand gun "NYUUMERUTA -90 mold" adjusted to 190 degrees C in this hot melt adhesive (Ha, NI, HO), the Table -1 publication was pasted up, respectively. moreover, hot melt adhesive (Ha, NI, HO) — the test result of an alkali hydration moisture solution was also doubled with independent biodegradability, and it indicated to Table -2.

[0019] To the example 6 - 9.LD-mixing (1:1) lactic acid, reduced pressure dehydration condensation polymerization was performed for 30 hours, 0.3% in the end of tin powder was filtered as a catalyst, at temperature with the bottom of existence of a brewing \*\* inactive solvent, an inside [ of a nitrogen air current ], and an internal temperature of 155 degrees C, and LD mold polylactic acid of weight average molecular weight 70,000 was obtained. In the example 6, 2 and 4-tolylene diisocyanate equivalent to the 0.5-mol equivalent of polylactic acid was made to act on the polylactic acid solution, and the molecular weight which contains 10% for triacetin obtained urethane-ized polylactic resin-F of the thermoplastic macromolecule of about 140,000.



In the example 7, the ethylene glycol diglycidyl ether equivalent to the 0.5-mol equivalent of polylactic acid was made to act on the polylactic acid solution at an elevated temperature for 20 hours, and the molecular weight which contains 10% for triacetin obtained epoxy denaturation polylactic resin-G of the thermoplastic macromolecule of about 140,000. In the example 8, the ethylene glycol equivalent to the 0.5-mol equivalent of polylactic acid was made to act on the polylactic acid solution, and, finally esterification polylactic resin-H by which the molecular weight containing 10% was esterified by the ethylene glycol of the thermoplastic giant molecule of about 140,000 in triacetin was obtained. Moreover, separately, reduced pressure dehydration condensation polymerization was performed for LD-mixing (1:1) lactic acid at the temperature of 180 degrees C the bottom of a brewing \*\* non-catalyst, and among the nitrogen air current for 2 to 3 hours, and the low-molecular LD mold polylactic acid of weight average molecular weight 1300 was obtained. In the example 6 of this mol equivalence, acted ethyl lactate in isocyanate triethoxysilane, the xylene diisocyanate of 0.5 mol equivalence was made to act by the example 8 in the example 7 to the low-molecular polylactic acid, respectively furthermore, and low-molecular silanizing polylactic acid (adhesion grant material - c), low-molecular end esterification polylactic acid (adhesion grant material - d), and low-molecular urethane-ized polylactic acid (adhesion grant material - e) were obtained in the order given in an example. Hot-melt-adhesive constituent (\*\*) which consists of the 25 sections of thermoplastics-F, the tackifier-c30 section, the 30 sections of tackifier-d, the ten sections of a triacetin plasticization agent, and the five sections of a KARUNABA natural wax was created. As for this hot-melt-adhesive constituent (\*\*), 190-degree C melt viscosity showed abbreviation 17,000 centipoise, and an adhesion property and independent biodegradability, and the test result of an alkali hydration moisture solution were indicated to Table -2. Moreover, thermoplastics - F, G, H, tackifier - The hot melt adhesive (TO - RU) of table-3 publication was obtained from c, d, and e. In addition, all melt viscosity change after each 190 degrees C / 24-hour neglect of this hot melt adhesive (TO, CHI, Li, NU, RU) was adhesives constituents which are rich in less than 10% and heat stability.

[0020] 0.35% in the end of tin powder is used as a catalyst to the tales doses of example 9. L-lactic acid and D-lactic acid.

Dehydration condensation polymerization is performed at temperature with an azeotropic temperature [ of water ] of 154 degrees C the bottom of an anisole solvent, and among a nitrogen air current. Make it final desolventization and filtration and LD mold macromolecule polylactic acid of weight average molecular weight 150,000 is obtained. Furthermore, the diglycidyl ether of pure bisphenol A which is equivalent to the 0.5-mol equivalent to the polylactic acid was made to act, and LD mold macromolecule epoxy denaturation polylactic acid (thermoplastics - I) of weight average molecular weight 280,000 was obtained. Moreover, the annular lactic acid (tackifier - f) which is lactide was separately obtained from LD (1:1) mixing lactic acid. The thermoplastics - I, tackifier - f, a tackifier, a base polymer, and tackifier obtained in the example 7 - Hot melt adhesive (WO - YO) given in Table -4 was adjusted from d. The melt viscosity change after 190 degrees C / 24-hour neglect of this hot melt adhesive (WO - YO) was as stable as less than 10%. From the hot melt hand gun "NYUUMERUTA -90 mold" adjusted to 190 degrees C in this hot melt adhesive (WO - YO), the result of having performed the adhesion test was doubled and it indicated to Table -4. moreover, hot melt adhesive (WO - YO) — the test result of an alkali hydration moisture solution was also doubled with independent biodegradability, and it indicated to Table -4.

180-degree-C melt viscosity which becomes the 40 sections of the trade name "Eve FREX #220" (MI value: 400 or 28% vinyl acetate content) which is an ethylene-vinyl acetate copolymer as an example of comparison 1. base polymer from the 40 sections of the Arakawa chemistry company product "rosin rosin ester H" and the 20 sections of 75-degree-C paraffin wax as a tackifier obtained the hot-melt-adhesive constituent (X-1) which are 1,700 centipoises. The test result of an alkali hydration moisture solution was also doubled with the adhesion property and the independent biodegradability using this hot-melt-adhesive constituent (X-1), and it indicated to Table -1.

The shell chemical which is a styrene ethylene PUROPIRENSUCHIREN block copolymer as an example of comparison 2. base polymer, The 30 sections of the trade name "Eve FREX A-703" which is the ten sections and ethylene ethyl acrylate resin of a trade name "Clayton G-1652", The Yasuhara Chemical product which is the 20 sections and terpene resin of the Arakawa chemistry trade name "super ester A-115" which are rosin ester as a tackifier, As the 20 sections of trade name YS resin TO-115, and polyethylene wax, the ten sections of the trade name neo wax L, 180-degree-C melt viscosity which consists of the ten sections of the Nippon Oil goods "polybutene HV-300" which are liquefied polybutene as a plasticization agent obtained the hot-melt-adhesive constituent (X-2) which are about 10,000 centipoises. The test result of an alkali hydration moisture solution was also doubled with the adhesion property and the independent biodegradability using this hot-melt-adhesive constituent (X-2), and it indicated to Table -2.

[0021]

[Table 1]

表-1

本発明の例

比較例

項 目		ホットメルト接着剤 イ	ホットメルト接着剤 ロ	ホットメルト接着剤 X-1
紙ラミネート/ 紙ラミネート	常態接着強度 Tピール剝離	◎ 紙材破	◎ 紙材破	◎ 紙材破
ポリ乳酸フィルム*3 同士(100 $\mu$ )	常態接着強度 Tピール剝離	◎ 凝集破壊	◎ 凝集破壊	△ 界面破壊
*-1	重量減 生分解(土壌分解)特性 少率%	18%	13%	0%
*-2(0.5N苛性ソーダ水浸漬) アルカリ水崩壊率%, 60℃/2Hrs 5×5×100 $\mu$ フィルムにて		L, D乳酸塩 を生成。 100%分解	L, D乳酸塩 を生成。 100%分解	フィルムの形 変化なし。 1%未満

記号の説明 \*-1; 5×5×100 $\mu$ フィルムに加工されたホットメルト接着剤組成物を用いて、2ヶ月間土壌中に埋めた時の重量減少率。

\*-2; 5×5×100 $\mu$ フィルムに加工されたホットメルト接着剤組成物を0.5Nの苛性ソーダ水に60℃/2時間浸漬後の重量減少率。

\*-3; 重量平均分子量13.5万のL-ポリ乳酸成型フィルム

[0022]  
[Table 2]

表-2

## 本 発 明 の 例 比較例

項 目		ホットメルト ハ	ホットメルト ニ	ホットメルト ホ	ホットメルト ハ	ホットメルト X-2
紙ダンボール/ 紙ダンボール	常態接着強度 Tピール剝離	◎ 紙材破	◎ 紙材破	◎ 紙材破	◎ 紙材破	◎ 紙材破
バイオボール※-4 同士(100μ)	常態接着強度 Tピール剝離	○ 凝集破壊	○ 凝集破壊	◎ 凝集破壊	○ 凝集破壊	△ 界面破壊
※-5 生分解(土壌分解)特性	重量減 少率%	24%	19%	18%	18%	0%
※-6 (0.5N苛性ソーダ水浸漬) アルカリ水崩壊率%, 60℃/2Hrs 5×5×100μフィルムにて		100%	80%	80%	80%	0%

記号の説明 ※-4 ; バイオボール相当品(重量平均分子量7万の3-ヒドロキシブチリックアシッドと3-ヒドロキシバレリックアシッドの1:1コポリマー)成型フィルム

※-5 ; 5×5×100μフィルムに加工されたホットメルト接着剤組成物を、用いて、3ヶ月間土壌中に埋めた時の重量減少率。

※-6 ; 5×5×100μフィルムに加工されたホットメルト接着剤組成物を0.5Nの苛性ソーダ水に60℃/2時間浸漬後の水溶液中に溶出した重量変化率。

[0023]

[Table 3]



表-3

## 本発明の例

項 目		ポット ト	ポット チ	ポット リ	ポット ヌ	ポット ル
配合組成割合	熱可塑性樹脂 F	35部				20部
	〃 G		25部			
	〃 H			25部	20部	
	ヘキサメチレン 1			10部		
	〃 2				20部	
	〃 3					5部
	〃 4					5部
	粘着付与材 c					50部
	〃 d		50部		60部	
	〃 e			65部		
	タキファイト 1	50部				
	タキファイト 2		10部			
	カルナックス		10部			
	ホリスラックス	10部				
	可塑剤, トリアセチン	5部	5部			20部
190℃熔融粘度		低粘度系	低粘度系	中粘度系	中粘度系	低粘度系
紙タニール/ 紙タニール	常態接着強度 Tピール剝離	◎ 紙材破	◎ 紙材破	◎ 紙材破	◎ 紙材破	◎ 紙材破
ハイドロセル 同土(100μ)	常態接着強度 Tピール剝離	◎ 凝集破壊	◎ 凝集破壊	○ 凝集破壊	○ 凝集破壊	○ 凝集破壊
*5 重量減 生分解(土壌分解)特性 少率%		11%	16%	17%	16%	13%
*6 (0.5N苛性ソーダ水浸漬) アルカリ水崩壊率%, 60℃/2Hrs 5×5×100μフィルムにて		35%	75%	90%	80%	70%

[0024]

[Table 4]

表-4

## 本 発 明 の 例 比較例

項 目		例1	例2	例3	例4	例5
配合組成割合	熱可塑性樹脂 I ヘキサリマー 5 " 6	70部	25部	20部 15部	35部	35部
	粘着付与材 f 粘着付与材 d タキファイター 3	30部	30部	20部 20部 10部	20部 30部	50部
	蜜ロウワックス エステルワックス		10部	5部		
	可塑剤,		35部	10部	15部	15部
190℃溶解粘度		中粘度系	低粘度系	中粘度系	中粘度系	中粘度系
紙タペール/ 紙タペール	常態接着強度 Tピール剝離	◎ 紙材破	◎ 紙材破	◎ 紙材破	◎ 紙材破	◎ 紙材破
ポリエステル 4 同士(100μ)	常態接着強度 Tピール剝離	◎ 凝集破壊	◎ 凝集破壊	○ 凝集破壊	◎ 凝集破壊	○ 凝集破壊
*5 重量減 生分解(土壌分解)特性 少率%		11%	16%	17%	16%	0%
*6 (0.5N苛性ソーダ水浸漬) アルカリ水崩壊率%, 60℃/2Hrs 5×5×100μフィルムにて		35%	75%	90%	80%	0%

[0025] The explanation base polymer 1 of a notation: The weight average molecular weight guided from an adipic acid and dipropylene glycol is about 100,000 polyester resin.

Polyamide resin with which the base polymer 2:180 degree-CMI value was guided from the dimer acid and the hexamethylenediamine of 200.

Base polymer 3: Polyester polyurethane resin of weight average molecular weight 120,000 which this mol isophorone diisocyanate was made to react mostly, and was obtained to the polyester oligomer of the both-ends hydroxyl of the molecular weight 1200 guided from dimethyl terephthalic acid and 1,4-butanediol.

Base polymer 4:2% maleic-anhydride denaturation styrene ethylene BUCHIRENSUCHIREN block-copolymer (14% styrene content) resin.

Base polymer 5: The weight average molecular weight which the mole ratio 1:1 of dipropylene glycol and a diethylene glycol was made to act to the mole ratio 1:1 of a FUTARU acid and an adipic acid, and was obtained is about 80,000 polyester resin.

Base polymer 6: Polycarbonate polyol resin of molecular weight 10,000.

Polyester wax; synthetic ester wax which is 3 behenic-acid addition product of tris (2-hydroxyethyl) isocyanurate. Triacetin; triacetin.

Tackifier 1; the trade name "super ester A-115" of the Arakawa chemistry company is used as rosin ester resin.

Tackifier 2; the trade name "YS Pori Starr T-2115" of Yasuhara Chemical is used as low-molecular terpene bisphenol A copolymerization resin.

Tackifier 3; 190-degree C melt viscosity means that inside viscosity is in the range of 30,000-100,000 or less in 30,000 in the term: hypoviscosity which is melt viscosity.

[0026] it came out [ the configuration, as for adhesives, change be accepted at all, but pasted up a configuration although, as for a biotechnology pole material, collapse progressed in part by the microorganism as a result of take out several months after when the flasking abandonment of the biotechnology pole material adhesion object using a hot melt adhesive constituent (X-3) given in an example of comparison 3, table -4 be carry out into soil, and observe, and it be in the state of BOROBORO ] as it is and be changeless, and remained. Moreover, although it was made to re-exfoliate, without damaging the material for adhesion, and the heating dissolution was carried out to like and the solder of the paper corrugated paper using a hot-melt-adhesive constituent (X-3) or aluminum was made to exfoliate automatically, it was improper only by adhesives carrying out condensation exfoliation. Moreover, although it carried out by having carried out this purpose into a lot of heating toluene solvents, adhesives were dissolved and exfoliation was tried, although deformation of a paper material was pressed down to some extent, it brought a result which adhesives sink in and pollute on the inside of a material, or its front face, and was a problem. Moreover, although weak alkali underwater interfacial peeling was tried, even if it was immersed for several hours, exfoliation did not take place at all.

When flasking abandonment of the biotechnology pole equivalent material adhesion object using hot-melt-adhesive constituent (b) obtained by the term of the example 10, example 1 is carried out into soil, as a result of taking out and observing several months after, including the material of the biotechnology pole, by the microorganism, collapse progressed in part and there was an adhesives layer in the state of BOROBORO. Moreover, it exfoliated for the place and short time which the solder of the aluminum using hot-melt-adhesive constituent (b) or glass was made to re-exfoliate, without damaging the material for adhesion, and tried interfacial peeling in the inside of weak alkali aqueous ammonia as like, and finally, all adhesives were hydrated and were able to collect the materials for adhesion easily. said treated water which exfoliation processing took — final — completely — men and beasts — it was a water solution containing a harmless lactate, and waste water was possible only at neutralization processing.

[0027] When flasking abandonment of the biotechnology pole equivalent material adhesion object using hot-melt-adhesive constituent (h) obtained in the example 11, examples 6-9 is carried out into soil, as a result of taking out and observing several months after, including a biotechnology pole material, by the microorganism, collapse progressed in part and there was an adhesives layer in the state of BOROBORO. Moreover, the material interface was completely able to collect the materials for adhesion of a non-crack without contamination by the place which the solder of the aluminum using hot-melt-adhesive constituent (h) or glass was made to re-exfoliate, without damaging the material for adhesion, and tried a little less than 30-degree-C alkali caustic-alkali-of-sodium underwater interfacial peeling with like, and exfoliating easily within 10 minutes and rinsing further.

[0028] 190-degree-C heating adhesion of the adhesion of aluminum was carried out using the 200-micron film of the hot melt adhesive (X-4) which uses as a principal component the esterification object of the polyoxy ethylene glycol monomethyl ether which is the nine-mol addition product of the ethyleneoxide of a copolymer about an example of comparison 4, maleic anhydride, and an isobutylene. Although the place and two aluminum plates which were immersed in a little less than 30-degree-C alkali caustic-alkali-of-sodium water solution in this solder for 20 minutes exfoliated easily, it was in the condition which said esterification object which is hot melt adhesive (X-4) has only hydrated, and if that treated water remained as it was, it did not turn into pollution-free treated water, but its complicated neutralization deposit filtration was indispensable to waste water treatment. Moreover, it is the result of hardly observing weight change by the result of the soil flasking trial three months of the independent film of hot melt adhesive (X-4), and the property of microbial degradability or biodegradability was presumed to be the hot melt which is not.

The regurgitation which 180-degree-C melt viscosity was remarkably [ as 300,000 or more centipoises ] high, and minded the hand gun and the hot melt applicator with a built-in melting tank in the hot melt adhesive (X-5) which consists only of polylactic acid of the weight average molecular weight 100,000 obtained like the thermoplastics (A) obtained by the term of the example of comparison 5, example 1 was almost improper. Moreover, although adhesion of paper or biotechnology pole equivalent materials was beforehand tried in the 100-micron condition of having film-ized, 250 degrees C and elevated-temperature melting pressing adhesion were required, and the material transformed and discolored hot melt adhesive (X-5), and it was a problem. The range where the film-ized 100-micron adhesives can use hot melt adhesive (X-5) beforehand was limited to the metal and ceramics which bear an elevated temperature, and it became clear that it hung on versatility.

At the hot melt adhesive (X-6) which consists of a tackifier (a) obtained by the term of the example of comparison 6, example 1, although the regurgitation which was very small as for 190-degree-C melt viscosity, and minded the hand gun and the hot melt applicator with a built-in melting tank was easily possible and it was, even if it was weak as a property of the object itself and pasted up materials, such as paper, it exfoliated easily simply and practical strength was not satisfied, but it was a problem. By adhesion of polylactic acid high polymer film molding, only the Peel reinforcement of 0.3kg or less of \*\* was obtained especially.

[0029]

[Effect of the Invention] When neither alkaline-water collapsibility nor a microbially degradable property can be conventionally demonstrated at all with a well-known hot melt constituent in the examples 1-3 of a comparison so that clearly, but especially biodegradability resin is made applicable to adhesion, it is clear this invention's to exist without understanding by the super-period, if it abandons in a nature as it is, and to generate the problem of a public nuisance. Although there is an example 4 of a comparison in the example of alkali aqueous solution type hot melt, recycle fitness does not have the property of biodegradability, although it has realized to some extent, is not in adhesion of a biodegradable plastic with completely suitable

adhesives, and cannot be said to be a pollution-free mold. Furthermore, although it was by the case where the hot melt adhesive which consists of the macromolecule or low-molecular oligomer of polylactic acid in the examples 4 and 5 of a comparison, respectively is used, the problem became clear in respect of adhesion physical properties, an applicator property, etc. From examples 1-9, it became clear that it was the hot-melt-adhesive constituent with which they did melting of the adhesives, were rich in the recycle fitness which can be pasted up by the regurgitation or applying with the constituent at arbitration at the predetermined location, and clearly suitable for adhesion of a biodegradable plastic when both thermoplastics component, and tackifier both [ either or ] were the alkaline-water collapsibility or the microbially degradable hot-melt-adhesive constituents with which the melt viscosity of a system was adjusted to the range of 0.001 to 300,000 centipoise at 180-210 degrees C including polylactic acid. Moreover, at the time of reuse, collapse degradation of these adhesives could be easily carried out by the approach of alkaline-water immersion, and the result by which a function which changes [ \*\*\*\* ]-izing of the solder interface into the condition before adhesion was discovered was obtained from examples 10 and 11. Moreover, it became clear that the effect which \*\*\*\*\* is altogether demonstrated including hot melt adhesive when adhesion objects, such as a biodegradable plastic, are discarded as they were to coincidence, the decomposition component does not have toxicity to the living thing of the body or a nature, or it has on an environment is also very slight. Therefore, from the result of an example, it was judged that it was hot melt adhesive which can respond to the key objective of this invention enough.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-339557

(43)公開日 平成5年(1993)12月21日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 167/04	J F R	8933-4 J		
163/00	J F M	8830-4 J		
	J F P	8830-4 J		
// C 0 9 J 175/04	J F B	8620-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数10(全 16 頁)

(21)出願番号 特願平4-152177

(22)出願日 平成4年(1992)6月11日

(71)出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 北村 正

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内

(72)発明者 土井 清人

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内

(72)発明者 川崎 栄一

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ホットメルト接着剤組成物

(57)【要約】

【構成】 分子量1万以上の高分子ポリ乳酸またはウレタン化変性やアルキルエステル化変性等の改質高分子ポリ乳酸を熱可塑性樹脂成分の1種として、また乳酸オリゴマーやその改質乳酸オリゴマーを粘着付与剤成分の1種として使用する等アルカル水崩壊性および微生物分解性に優れたホットメルト接着剤組成物。

【効果】 生分解性プラスチックの接着に適し、使用後は土壌中に埋没投棄しても経時で崩壊し、全くまたはほとんど無公害な性質を発揮する。また紙やアルミ等の貴重な資源素材を対象とした接合に適し、素材のリサイクル適性に優れ、その処理水が無公害性に富む。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂と粘着付与剤を主成分とし、そのいずれか一方または両方が、ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された乳酸共重合樹脂を含む組成物であり、その系の熔融粘度が180～210℃で10センチポイズ～30万センチポイズの範囲にある事の特徴とするホットメルト接着剤組成物。

【請求項2】 熱可塑性樹脂及び／または粘着付与剤の一部または全部がL型及び／またはD型のポリ乳酸か、またはL型及び／またはD型の乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された乳酸共重合樹脂である事の特徴とする請求項1記載のホットメルト接着剤組成物。

【請求項3】 熱可塑性樹脂が下記(a)～(f)のいずれか1種または2種以上の混合物からなり、且つ、その重量平均分子量が少なくとも平均1万以上で有る改質されてなる高分子改質ポリ乳酸で有る事、粘着付与剤が下記(a)～(f)のいずれか1種または2種以上の混合物からなり、且つ、その重量平均分子量が少なくとも平均5000以下で有る改質されてなる低分子改質ポリ乳酸樹脂とする事の特徴とする請求項1または2記載のホットメルト接着剤組成物。

(a) ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された乳酸共重合樹脂とジイソシアナート化合物をモル比で2:(1～0.9)の割合で反応させて得られるウレタン化ポリ乳酸。

(b) ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された乳酸共重合樹脂とジオール化合物またはジカルボン酸をモル比で2:(1～0.9)の割合で脱水縮合反応させて得られるエステル化ポリ乳酸。

(c) ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された乳酸共重合樹脂とジグリシジル化合物をモル比で2:(1～0.9)の割合で反応させて得たエポキシ変性ポリ乳酸。

(d) ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された乳酸共重合樹脂のいずれかと乳酸アルキルエステルの同モル量に対しジイソシアナート化合物をモル比で(1:1):(1～0.9)の割合で反応させて得られたウレタン化変性ポリ乳酸。

(e) ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された乳酸共重合樹脂または前記(a)～

(d)の分子末端に加水分解性シリル基を導入してなるシリル化ポリ乳酸。

(f) ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された乳酸共重合樹脂または前記(a)～

(d)の分子末端をアルキルエステル化封鎖してなる末端エステル化ポリ乳酸。

【請求項4】 熱可塑性樹脂として重量平均分子量が2～100万の範囲のポリ乳酸または乳酸共重合樹脂または高分子改質ポリ乳酸の70～5重量%、粘着付与剤として重量平均分子量が多くと5,000以下のポリ乳

酸または乳酸共重合樹脂または低分子改質ポリ乳酸の95～30重量%とする請求項1～3記載のいずれかのホットメルト接着剤組成物。

【請求項5】 粘着付与剤として重量平均分子量が3,000以下のポリ乳酸または乳酸共重合樹脂または低分子改質ポリ乳酸の30～90重量%と、熱可塑性樹脂として重量平均分子量が7～50万の範囲のポリ乳酸または乳酸共重合樹脂または高分子改質ポリ乳酸の10～70重量%とし、その粘着付与剤、熱可塑性樹脂であるポリ乳酸または乳酸共重合樹脂または高分子改質ポリ乳酸のいずれか一方の成分がヒドロキシル価または酸価を1以下とする事の特徴とする請求項1～3記載のいずれかのホットメルト接着剤組成物。

【請求項6】 ポリ乳酸または乳酸共重合樹脂または高分子改質ポリ乳酸のヒドロキシル価または酸価をすべて0.1以下とする事の特徴とする請求項1～4記載のいずれかのホットメルト接着剤組成物。

【請求項7】 熱可塑性樹脂が、ポリアミド、ポリエステル、ポリエステルウレタン、ポリカーボネート、ポリオレフィンより選ばれた少なくとも1種類の単独または同じく熱可塑性樹脂であるポリ乳酸または乳酸共重合樹脂または高分子改質ポリ乳酸と併用して用いる事の特徴とする請求項1～3、6記載のいずれかのホットメルト接着剤組成物。

【請求項8】 粘着付与剤が、ロジンエステル及びまたはテルペン-フェノール樹脂を20～70重量%の範囲で単独に、または同じく粘着付与剤であるポリ乳酸または乳酸共重合樹脂または低分子改質ポリ乳酸と併用して用いる事の特徴とする請求項1～3、6、7記載のいずれかのホットメルト接着剤組成物。

【請求項9】 請求項1～8記載のいずれかのホットメルト接着剤組成物に更に、天然ワックス、エステルアミドワックス、ポリエステルワックスから選ばれた少なくとも1種のワックス成分及びまたはポリ乳酸の相溶化可塑剤を0.1～50重量%の範囲で含有させたホットメルト接着剤組成物。

【請求項10】 請求項1～9記載のいずれかのホットメルト接着剤組成物を生分解生プラスチック同士の接着に使用する事の特徴とする接着方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はリサイクル適性及び生分解性プラスチックの接着に適した、溶融させて吐出または塗布後、軽く圧縮する事で接着が可能なホットメルト接着剤に関する。更に詳しくは乳酸系ポリマーを必ず含むホットメルト接着剤組成物からなり、アルカリ水崩壊性または微生物分解性の性質を発揮し、特に生分解性プラスチックの接着に最も良く適合するホットメルト接着剤に関する。

【0002】

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



【従来の技術】従来、ホットメルト接着剤は常温で100%固体であって、加熱する事で熔融し、塗布後冷却固定するだけで瞬時に接着が完了する性質があり、省力型の瞬間接着可能な接着剤として広く知られ、製本、袋装、木工、自動車内外装等の幅広い分野で省力型接着剤として普及してきた。特にエチレン-酢酸ビニルコポリマー、スチレンブロックコポリマー、ブチルゴム、エチレン-エチルアクリレートコポリマーやアイオノマー樹脂等のポリオレフィン樹脂やポリエステル、ポリアミド樹脂等を熱可塑性ベースポリマーとし、その他石油系粘着付与剤、ワックス等を主成分とする低～高粘度ホットメルト接着剤が最も普及しており、前記分野に於いても主として使用されている。しかし、近年では省資源化、無公害化の観点から接着製品のリサイクル化適性や自然環境化での短時間崩壊性等が問われている現状にあり、前記した様な従来型ホットメルト接着剤ではその一般的な性質として加水分解性の性質や微生物分解性の性質が極めて遅い為適応性が欠ける事が問題となっている現状にある。すなわち、従来公知のホットメルト接着剤を用いた各種接着製品では、通常の取扱条件下の数期間は充分な接着機能を保有し、再利用時には何等かの方法で容易に該接着剤を崩壊劣化させる事が出来、接合界面を接着以前の状態に還元化出来る様な機能を保有させる事がまだ充分でない問題を有している。また前記リサイクル適性と同時に、回収されたホットメルト接着剤の易微生物分解性とその分解成分の低毒性等も叫ばれているが、そうした要請にも充分対応出来るホットメルト接着剤の実体はまだ万全ではない状況にある。従来から知られる先行技術としては、特開平4-4279に無水マレイン酸共重合体を有効成分とするアルカリ水可溶性ホットメルト接着剤ホットメルト接着剤がある。またポリビニルアルコール系の水可溶性ホットメルト接着剤が知られている。このような先行技術は段ボールや紙箱の封函、製本の宥貼り用途に適合しそれらの古紙回収適性を満足させる技術として利用されているが、用途が限定されており、廃水処理の問題やポリマー自信の崩壊性が欠ける等の難点がある。また、一方では接着された接合物を接着以前の状態に回復させるリサイクル化の技術としては、例えば接合物を大量の有機溶剤中に投じて接着剤を加熱溶解させて剥離回収する方法が有るが、溶剤による引火発火の危険性や臭気発生の問題がある。また一方、生分解性のある熱可塑性物質としてはポリ乳酸が開発されており、USP1, 995, 970, USP-3, 636, 956等でその製造方法が開示されている。そしてポリ乳酸は動物の体内で数ヶ月から1年以内に完全に100%生分解し、また土壌や海水中に置かれた場合など湿った環境下では数週間分解が開始され、1年から数年以内に人体に無害な乳酸、炭酸ガス、水となる性質を有している事も知られている。しかし、上記生分解性の有るポリ乳酸を用いた、塗布作業適性に富みかつ瞬間接

着適性および初期接着特性に優れ、かつリサイクル適性及び生分解性プラスチックの接着に適したホットメルト接着剤組成物はまだ開発されていないのが実体である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記した社会的背景に添い、ポリ乳酸系ポリマーを用いた塗布作業適性に富みかつ瞬間接着適性および初期接着特性に優れる、詳しくは接着剤を熔融させて所定の場所に任意に吐出または塗布する事で接着が可能な、リサイクル適性に富み、生分解性プラスチックの接着に適したホットメルト接着剤組成物を開発する事にある。より詳しくは、通常の取扱条件下の数期間は充分な接着機能を保有し、再利用時には何等かの方法で容易に該接着剤を崩壊劣化させる事が出来ること。また、接合界面を接着以前の状態に還元化出来る様な機能を保有させる事。と同時に、生分解性プラスチックなどの接着物を、そのまま廃棄した場合にホットメルト接着剤を含めて全て易微生物分解性を発揮し、その分解成分は人体や自然界の生物に対し、毒性が全く無いか、もしくは環境に与える影響が極めて軽微である事。等の要請に、十分対応出来るホットメルト接着剤の開発である。

【0004】

【発明を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決する目的で鋭意研究した結果、ポリ乳酸またはポリ乳酸系ポリマーを特定させた態様で使用する事で達成され、本発明を達成した。すなわち、本発明は次のとおりである。

(1) 熱可塑性樹脂と粘着付与剤を主成分とし、そのいずれか一方または両方が、ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された乳酸共重合樹脂を含む組成物であり、その系の熔融粘度が180～210℃で10センチボイズ～30万センチボイズの範囲に有る事を特徴とするホットメルト接着剤組成物。

(2) 熱可塑性樹脂及び／または粘着付与剤の一部または全部がL型及び／またはD型のポリ乳酸か、またはL型及び／またはD型の乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された乳酸共重合樹脂である事を特徴とする上記1記載のホットメルト接着剤組成物。

(3) 熱可塑性樹脂が下記(a)～(f)のいずれか1種または2種以上の混合物からなり、且つ、その重量平均分子量が少なくとも平均1万以上で有る改質されてなる高分子改質ポリ乳酸で有る事、粘着付与剤が下記

(a)～(f)のいずれか1種または2種以上の混合物からなり、且つ、その重量平均分子量が少なくとも平均5000以下で有る改質されてなる低分子改質ポリ乳酸樹脂とする事を特徴とする上記の1または2記載のホットメルト接着剤組成物。

(a) ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された乳酸共重合樹脂とジイソシアナート化合物をモル比で2:(1～0.9)の割合で反応させて得

THIS PAGE BLANK (USPTO)

られるウレタン化ポリ乳酸。

(b) ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された乳酸共重合樹脂とジオール化合物またはジカルボン酸をモル比で2 : (1~0.9)の割合で脱水縮合反応させて得られるエステル化ポリ乳酸。

(c) ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された乳酸共重合樹脂とジグリシジル化合物をモル比で2 : (1~0.9)の割合で反応させて得たエポキシ変性ポリ乳酸。

(d) ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された乳酸共重合樹脂のいずれかと乳酸アルキルエステルの同モル量に対しジイソシアナート化合物をモル比で(1:1):(1~0.9)の割合で反応させて得られたウレタン化変性ポリ乳酸。

(e) ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された乳酸共重合樹脂または前記(a)~

(d)の分子末端に加水分解性シリル基を導入してなるシリル化ポリ乳酸。

(f) ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された乳酸共重合樹脂または前記(a)~

(d)の分子末端をアルキルエステル化封鎖してなる末端エステル化ポリ乳酸。

(4) 熱可塑性樹脂として重量平均分子量が2~100万の範囲のポリ乳酸または乳酸共重合樹脂または高分子改質ポリ乳酸の70~5重量%、粘着付与剤として重量平均分子量が多くとも5,000以下のポリ乳酸または乳酸共重合樹脂または低分子改質ポリ乳酸の95~30重量%とする上記の1~3記載のいずれかのホットメルト接着剤組成物。

(5) 粘着付与剤として重量平均分子量が3,000以下のポリ乳酸または乳酸共重合樹脂または低分子改質ポリ乳酸の30~90重量%と、熱可塑性樹脂として重量平均分子量が7~50万の範囲のポリ乳酸または乳酸共重合樹脂または高分子改質ポリ乳酸の10~70重量%とし、その粘着付与剤、熱可塑性樹脂であるポリ乳酸または乳酸共重合樹脂または高分子改質ポリ乳酸のいずれか一方の成分がヒドロキシル価または酸価を1以下とする事の特徴とする上記の1~3記載のいずれかのホットメルト接着剤組成物。

(6) ポリ乳酸または乳酸共重合樹脂または高分子改質ポリ乳酸のヒドロキシル価または酸価をすべて0.1以下とする事の特徴とする上記の1~4記載のいずれかのホットメルト接着剤組成物。

(7) 熱可塑性樹脂が、ポリアミド、ポリエステル、ポリエステルウレタン、ポリカーボネート、ポリオレフィンより選ばれた少なくとも1種類の単独または同じく熱可塑性樹脂であるポリ乳酸または乳酸共重合樹脂または高分子改質ポリ乳酸と併用して用いる事の特徴とする上記の1~3、6記載のいずれかのホットメルト接着剤組成物。

(8) 粘着付与剤が、ロジンエステル及びまたはテルベンフェノール樹脂を20~70重量%の範囲で単独に、または同じく粘着付与剤であるポリ乳酸または乳酸共重合樹脂または低分子改質ポリ乳酸と併用して用いる事の特徴とする上記の1~3、6、7記載のいずれかのホットメルト接着剤組成物。

(9) 上記の1~8記載のいずれかのホットメルト接着剤組成物に更に、天然ワックス、エステルアミドワックス、ポリエステルワックスから選ばれた少なくとも1種のワックス成分及びまたはポリ乳酸の相溶化可塑剤を0.1~50重量%の範囲で含有させたホットメルト接着剤組成物。

(10) 上記の1~9記載のいずれかのホットメルト接着剤組成物を生分解生プラスチック同士の接着に使用する事の特徴とする接着方法。

【0005】以下に本発明を詳細に説明する。本発明のホットメルト接着剤組成物はその発明の目的から、ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸とから誘導される乳酸共重合樹脂を熱可塑性樹脂成分粘着付与剤成分のいずれか一方または両方に含有させ、その系の熔融粘度が180~210℃で10センチボイズ~30万センチボイズの範囲にあるアルカリ水崩壊性または微生物分解性のホットメルト接着剤組成物である事が最も特徴である。前記熱可塑性樹脂、粘着付与剤の何れか一方の成分のみで構成されたホットメルト接着剤や、30万センチボイズを越えるかしくは0.001万センチボイズ以下等の系では、接着塗布作業性や接着実用性を充分満足しないからであり詳しくは、熱可塑性樹脂のみでは濡れ性や塗布作業特性を充分満足出来ない事、粘着付与剤のみでは接着剤が極めて脆くほとんど実用性が無い。本発明では前記ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸とから誘導される乳酸共重合樹脂は、何れか一方の成分、具体的には前記熱可塑性樹脂、粘着付与剤の何れか一方の成分にL型及び/またはD型のポリ乳酸またはL型及び/またはD型の乳酸と他のヒドロキシカルボン酸とから誘導される乳酸共重合樹脂を含有させる事。特に好ましくは熱可塑性樹脂及び粘着付与剤のすべての成分にL型及びまたはD型のポリ乳酸またはL型及び/またはD型の乳酸と他のヒドロキシカルボン酸とから誘導される乳酸共重合樹脂を含有させる事が好ましい。本発明記載のL型、D型、LD複合型のポリ乳酸またはL型及び/またはD型の乳酸と他のヒドロキシカルボン酸とから誘導される乳酸共重合樹脂(以下乳酸共重合樹脂を単に乳酸コポリマーと総称する。)とは、以下の方法で得た物が代表的な例として挙げられ、例えばL型やD型の乳酸またはその混合乳酸を出発原料とし、それらを直接脱水重縮合させて得た物や、前記乳酸の環状2量体から合成された通常ラクタイドと呼ばれる物を得た後更に開環重縮合させて得たもの等があげられる。また前記乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された

THIS PAGE BLANK (USPTO)

乳酸コポリマーにはL型及び／またはD型の前記乳酸を一部含むラクタイドとの混合物やまたは前記ラクタイドの単独とε-カプロラクトンやグリコライド等の共重合可能なモノマーとから誘導される乳酸コポリマーも包含する物であり、その合成手段等には特に制約は無く、すでに公知の方法で得られるポリ乳酸や乳酸コポリマーであれば好ましく使用出来る。

【0006】本発明では前記ポリ乳酸や乳酸コポリマーは、接着組成物の熱安定性や接着特性の向上安定化を図る目的で、下記(a)～(f)で示した、改質されてなる低または高分子改質ポリ乳酸とする事が良い。なお以下の記載では、低分子改質ポリ乳酸とは粘着付与剤成分として分類定義される物を意味し、一方高分子改質ポリ乳酸とは熱可塑性樹脂成分として分類定義される物を意味する。

(a) ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された乳酸共重合樹脂とジイソシアナート化合物をモル比で2:(1～0.9)の割合で反応させて得られるウレタン化ポリ乳酸とは、例えばポリ乳酸または乳酸コポリマーをジイソシアナート化合物と反応させて得た、いわゆるポリ乳酸または乳酸コポリマーの片末端ヒドロキシル基をウレタン化改質させて得た低または高分子量のウレタン化ポリ乳酸であり、ポリ乳酸または乳酸コポリマーと公知のジイソシアナート化合物とをモル比で2:(1～0.9)の割合で反応させて得られる低または高分子量のウレタン化ポリ乳酸が挙げられる。ジイソシアナート化合物とは公知の物を使用して良く、特に制約する物では無いが以下の物が代表例である。例えばナフタレンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、テトラメチルキシリレンジイソシアナート等の芳香属ジイソシアナートや、イソホロンジイソシアナート、テトラメチレンジイソシアナートなどの脂肪属ジイソシアナート等がある。

(b) ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された乳酸共重合樹脂とジオール化合物またはジカルボン酸をモル比で2:(1～0.9)の割合で脱水縮合反応させて得られるエステル化ポリ乳酸とは、例えば、ポリ乳酸または乳酸コポリマーをジオール化合物またはジカルボン酸と反応させて得た、いわゆるポリ乳酸または乳酸コポリマーの片末端カルボキシル基をエステル化改質させて得た低または高分子量のエステル化ポリ乳酸であり、ポリ乳酸または乳酸コポリマーと公知のジオール化合物またはジカルボン酸をモル比で2:(1～0.9)の割合で脱水縮合反応させて得られる低または高分子量のエステル化ポリ乳酸が挙げられる。ジオール化合物とは公知の物を使用して良く、特に制約する物では無いが以下の物が代表例である。例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコー

ル、トリプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等で代表されるグリコール類、ビスフェノールAやビスフェノールFまたはそのエチレンおよびまたはプロピレン付加物等が挙げられる。

【0007】また前記ジカルボン酸とは公知の物を使用して良く、特に制約する物では無いが以下の物が代表例である。例えばコハク酸、マレイン酸、プロピオン酸などで代表される脂肪属ジカルボン酸、フタル酸、フマル酸で代表芳香属ジカルボン酸等が挙げられる。

(c) ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された乳酸共重合樹脂とジグリシジル化合物をモル比で2:(1～0.9)の割合で反応させて得たエポキシ変性ポリ乳酸とは、例えば、ポリ乳酸または乳酸コポリマーをジグリシジル化合物と反応させて得た、いわゆるポリ乳酸または乳酸コポリマーの片末端カルボキシル基をグリシジル基と反応改質させて得た低または高分子量のエポキシ変性ポリ乳酸であり、ポリ乳酸または乳酸コポリマーと公知のジグリシジル化合物をモル比で2:(1～0.9)の割合で脱水縮合反応させて得られる前記エポキシ変性ポリ乳酸が挙げられる。ジグリシジル化合物とは公知の物を使用して良く、特に制約する物では無いが以下の物が代表例である。例えばビスフェノールAやビスフェノールF型ジグリシジルエーテル系エポキシ樹脂、ナフタレンジグリシジルエーテルで代表される芳香属ジグリシジル化合物や、ネオペンチルジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテルで代表されるグリコール類のジグリシジル化合物や、その他脂環属ジグリシジル化合物が挙げられる。

(d) ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された乳酸共重合樹脂のいずれかと乳酸アルキルエステルの同モル量に対しジイソシアナート化合物をモル比で(1:1):(1～0.9)の割合で反応させて得られたウレタン化変性ポリ乳酸とは、例えばポリ乳酸または乳酸コポリマーと乳酸アルキルエステル(以下乳酸アルキルエステルを本発明では単にアルキル乳酸と呼ぶ。)の同モル量に対し前記ジイソシアナート化合物を反応させて得た、いわゆるポリ乳酸または乳酸コポリマー及びアルキル乳酸の片末端ヒドロキシル基をイソシアナート基と反応改質させ、前記ジイソシアナート化合物を介して末端分子にポリ乳酸または乳酸コポリマーとアルキル乳酸がそれぞれ一つずつ結合された低または高分子量のウレタン化変性ポリ乳酸や、前記ジイソシアナ

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

ート化合物を介して末端分子にポリ乳酸または乳酸コポリマーのアルキル乳酸付加物がそれぞれ結合された低または高分子量のウレタン変性ポリ乳酸が挙げられ、ポリ乳酸または乳酸コポリマーとアルキル乳酸の同モル量に対し、公知の前記ジイソシアナート化合物をモル比で(1:1):(1~0.9)の割合で縮合反応させて得られる前記ウレタン変性ポリ乳酸が挙げられる。

【0008】前記アルキル乳酸としては、特に制約は無いが、炭素数30以下、好ましくは炭素数18以下、好ましくは炭素数5以下のアルキル乳酸が良く、例えば、乳酸メチル(別名2-ヒドロキシプロパン酸メチル)、乳酸エチル(別名2-ヒドロキシプロパン酸エチル)、乳酸プロピル(別名2-ヒドロキシプロパン酸プロピル)、乳酸ブチル(別名2-ヒドロキシプロパン酸ブチル)等の物が容易に入手可能な事から好ましい例である。前記ジイソシアナート化合物を介して末端分子にポリ乳酸または乳酸コポリマーとアルキル乳酸がそれぞれ結合された低または高分子量のウレタン変性ポリ乳酸を得る方法としては、特に制約する物では無いが、例えばポリ乳酸または乳酸コポリマーまたはアルキル乳酸に対し等モル量の例えばトリレンジイソシアナートで代表されるイソシアナート基の活性反応速度がそれぞれ異なった性質を示すジイソシアナート化合物をゆっくり作用させてのち、いま一方の等モル量を用いて得る方法などが代表的な例である。前記ジイソシアナート化合物を介して末端分子にポリ乳酸のアルキル乳酸付加物がそれぞれ結合された低または高分子ウレタン変性ポリ乳酸を得る方法としては、特に制約する物では無いが、例えばポリ乳酸とアルキル乳酸を等モル量完全にエステル化反応後、または乳酸コポリマーとアルキル乳酸を等モル量完全にエステル化反応後、その反応生成物に対し更に等モル量の前記ジイソシアナート化合物をゆっくり作用させて得る方法などが代表的な例である。

(e) ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された乳酸共重合樹脂または前記(a)~

(d)の分子末端に加水分解性シリル基を導入してなるシリル化ポリ乳酸とは、例えばポリ乳酸または乳酸コポリマーまたは前記(a)~(d)の分子末端の活性ヒドロキシル基及びまたは活性カルボキシル基に対し反応しうる、例えばトリメトキシエポキシシラン、ジメトキシメチルエポキシシラン、トリメトキシイソシアナートシラン、ジメトキシメチルイソシアナートシランで代表されるジまたはトリメトキシシランモノマーや、トリエトキエポキシシラン、ジエトキシメチルエポキシシラン、トリエトキシイソシアナートシランで代表されるジまたはトリエトキシシラン誘導体等のアルコキシシランモノマー類を用いて得られる低または高分子量のシリル化ポリ乳酸が代表的である。

【0009】(f) ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された乳酸共重合樹脂または前記

(a)~(d)の分子末端をアルキルエステル化封鎖してなる末端エステル化ポリ乳酸とは、例えばポリ乳酸または乳酸コポリマーまたは前記(a)~(d)の分子末端をアルキルエステル化封鎖して得た低または高分子量の末端エステル化ポリ乳酸があげられ、そのアルキルエステル化剤としてはポリ乳酸の片末端活性ヒドロキシル基及びまたは活性カルボキシル基に対し反応しうるすでに公知のアルキルエステル化剤を使用して良く、特に制約は無いが以下の様な物が代表的な例として挙げられる。例えば、ポリ乳酸の片末端活性カルボキシル基に作用するアルキルエステル化剤として、特に制約は無いが、炭素数30以下、好ましくは炭素数18以下、好ましくは炭素数5以下の脂肪属または芳香属アルコール類がある。一方、ポリ乳酸の片末端活性ヒドロキシル基に作用するアルキルエステル化剤として、特に制約は無いが、炭素数30以下、好ましくは炭素数18以下、好ましくは炭素数5以下の脂肪属または芳香属酸やその他前記アルキル乳酸が挙げられる。本発明では、前記(a)~(f)記載の改質ポリ乳酸樹脂を種々単独系または複合させて使用する事で、本発明のホットメルト接着剤組成物の被接着物に対する適度な濡れ特性、適度なアルカリ水崩壊性、微生物分解性の速度等の性質を任意に調整または達成可能とする事が出来、従って、目的に応じて前記(a)~(f)記載の改質ポリ乳酸樹脂を適宜選定使用する事が本発明を達成する上で慣用である。特に陶器、ガラス、金属、紙、木材などと生分解性プラスチックとの接着用途に適した本発明のホットメルト接着剤組成物としては、ポリ乳酸または乳酸コポリマーをはじめ前記(a)~(f)記載の改質ポリ乳酸樹脂を、特に好ましくはポリ乳酸または(e)記載の改質ポリ乳酸樹脂を本発明の熱可塑性樹脂成分または粘着付与剤成分として使用する事は好ましい。また、特に生分解性プラスチック同士の接着に適した本発明のホットメルト接着剤組成物としてはポリ乳酸または乳酸コポリマーをはじめ前記(a)~(f)記載の改質ポリ乳酸樹脂を、特に好ましくはポリ乳酸または(f)記載の改質ポリ乳酸樹脂を本発明の熱可塑性樹脂成分または粘着付与剤成分として使用する事が大いに好ましい態様である。

【0010】本発明では以下の記載に於いて前記してきた以下、ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸との乳酸コポリマーや前記改質ポリ乳酸樹脂を、一括して単にポリ乳酸樹脂と呼ぶ事とする。本発明記載の他のヒドロキシカルボン酸とは、すでに公知の物であれば好ましく使用出来、特に制約は無いが、以下の様な物が代表的な例として挙げられる。例えば、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、5-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキスカブロン酸が好ましく使用出来、特にグリコール酸が好ましい例である。特に乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から得られた乳酸コポリマーをポリ乳酸樹脂として使用

THIS PAGE BLANK (USPTO)



した本発明のホットメルト接着剤組成物では、加水分解の性質をわずかに遅らせ、微生物分解性の性質は純粋ポリ乳酸（100%乳酸のみから誘導したポリマーの意味）と同程度であることから大いに好ましい例である。本発明では乳酸と前記した他のヒドロキシカルボン酸から得られた乳酸コポリマーを出発原料とし、前記（e）または（f）記載の改質手段で改質・誘導されたポリ乳酸樹脂を用いたホットメルト接着剤組成物や、同様に乳酸と前記した他のヒドロキシカルボン酸との乳酸コポリマーを出発原料とし、更にその単独、またはその前記乳酸コポリマーと等モル量の前記アリキル乳酸の存在下に、前記（a）記載の改質手段で改質・誘導されたポリ乳酸樹脂を用いたホットメルト接着剤組成物などは加水分解の性質をわずかに遅らせ、微生物分解性の性質は純粋ポリ乳酸（100%乳酸のみから誘導したポリマーの意味）と同程度であることから大いに好ましい態様である。また、本発明の熱可塑性樹脂として分類定義した高分子量のポリ乳酸樹脂とは重量平均分子量測定値で1万以上の物を意味し、好ましくは2～100万、特に好ましくは7～50万の範囲とする事が好ましい。1万以下の低分子ポリ乳酸樹脂は本発明では粘着付与剤成分に分類定義される。一方、粘着付与剤成分として使用する場合は、前記したように重量平均分子量が1万以下、好ましくは5,000以下、特に好ましくは3,000以下が良く乳酸の環状ラクタイドであっても良い。

【0011】本発明のホットメルト接着剤組成物では、熱可塑性樹脂として重量平均分子量が1万以上の高分子量のポリ乳酸樹脂やその他の公知の熱可塑性樹脂のいずれか一成分または複合成分とする事は何等差し支えない。それらの熱可塑性樹脂としての使用割合は70～50重量%の範囲、好ましくは熱可塑性樹脂として重量平均分子量が1～100万の範囲の高分子量のポリ乳酸樹脂を単独または他の熱可塑性樹脂と前記割合で併用使用する事、特に好ましくは、熱可塑性樹脂として重量平均分子量が7～50万の範囲の高分子量のポリ乳酸樹脂を単独で70～10重量%の範囲で使用する事が接着塗布作業性と接着信頼性の点から好ましい態様である。また特に重量平均分子量が7～50万の範囲でかつそのヒドロキシル価または酸価が多くとも1以下、好ましくは0.1以下とする前記使用態様は本発明の組成物の熱安定性と色相安定性を向上出来る事から特に好ましい態様である。本発明のホットメルト接着剤組成物では、粘着付与剤として重量平均分子量が1万以下の低分子量のポリ乳酸樹脂やその他の公知の粘着付与剤のいずれか一成分または複合成分とする事は何等差し支えない。それらの粘着付与剤としての使用割合は95～30重量%の範囲、好ましくは熱可塑性樹脂として重量平均分子量が5,000以下の低分子量のポリ乳酸樹脂を単独または他の熱可塑性樹脂と前記割合で併用使用する事、特に好ましくは、粘着付与剤として重量平均分子量が3,000以下

の低分子量のポリ乳酸樹脂を単独で90～30重量%の範囲で使用する事が接着濡れ特性の点から好ましい態様である。また特に重量平均分子量が3,000以下でそのヒドロキシル価または酸価が多くとも1以下、好ましくは酸価を0.1以下とする前記使用態様は、本発明の組成物の熱安定性と色相安定性を向上出来る事から特に好ましい態様である。また特に熱可塑性樹脂、粘着付与剤のいずれのポリ乳酸樹脂も、ヒドロキシル価または酸価が多くとも1以下、好ましくは0.1以下とする使用態様は特に最も好ましい態様である。その理由として、2種類のポリ乳酸分子末端基がそれぞれカルボキシル基とヒドロキシル基を有する構成では、本発明を制約するものではないが、180～210℃溶融状態に於いて相互間で反応し、溶解時に粘性挙動が一定せず熱安定性を満足しないケースが有る事からである。

【0012】本発明ではすでに前記したように以下に記載した他の熱可塑性樹脂（以下の記載では高分子量ポリ乳酸樹脂と区別する意味で他の熱可塑性樹脂を単にベースポリマーと呼ぶ）を一部または単独で使用する事が含まれる。すなわち、例えば以下に記載したベースポリマーを単独で使用する、粘着付与剤に必須成分であるポリ乳酸樹脂を含有させる態様や、またはその逆の態様であっても良いと言う事である。ベースポリマーとしてはその種類や分子量やポリ乳酸樹脂と相溶性（ポリマーブレンド安定性）等の性質には特に制約は無く、公知のベースポリマーを使用できる。好ましくはポリ乳酸樹脂と一部相溶または完全に相溶する事が好ましく、ポリマーブレンド安定性に富んでいるベースポリマーを適宜選定して使用する事で本発明を達成できる。ベースポリマーとしては公知の例えば、エチレン酢酸ビニル樹脂、エチレンエチルアクリレート樹脂、エチレンブテン樹脂で代表されるエチレン系コポリマー樹脂、ブチルゴム、天然ゴム、ポリイソブチレンで代表されるポリオレフィンゴム、ポリスチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、スチレンブロックコポリマー樹脂で代表されるポリオレフィンが挙げられる。その他、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、ポリイミド、アクリル樹脂、アイオノマー樹脂等があげられる。好ましくはポリアミド、ポリエステル、ポリエステルウレタン、ポリカーボネート、ポリオレフィンが挙げられ、それらの少なくとも1種類をベースポリマーとして単独または高分子量のポリ乳酸樹脂と併用して用いた態様が好ましい。

【0013】ベースポリマーと高分子量のポリ乳酸樹脂との併用する場合の配合割合は、本発明のホットメルト接着剤の溶融粘度が180～210℃測定値で10センチボイズ～30万センチボイズの範囲内で使用する事が好ましく、その併用割合は任意であって良い。しかし出来るだけポリ乳酸樹脂の使用割合が高いほどアルカリ水崩壊性や微生物分解性が高い組成物（またはリサイク

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

ル適性が容易かつ簡単に行なえる本発明の組成物を与える事を含む)となる事は言うまでも無い。本発明ではすでに前記したように以下に記載した他の粘着付与剤を一部または単独で使用する事が包含される。すなわち、例えば以下に記載した他の粘着付与剤(以下の記載では低分子量ポリ乳酸と区別する意味で他の粘着付与剤を単にタッキファイヤーと呼ぶ)を単独で使用する、熱可塑性樹脂に必須成分であるポリ乳酸樹脂を含有させる態様や、その逆で有っても良い。タッキファイヤーとしてはその種類や分子量やポリ乳酸樹脂と相溶性(ポリマーブレンド安定性)等の性質には特に制約は無く、公知のタッキファイヤーで有って良い。好ましくはポリ乳酸樹脂と一部相溶または完全に相溶する事が好ましく、熱可塑性樹脂成分を熱時低粘度化する作用効果を発揮するタッキファイヤーであれば好ましく使用する事ができる。

【0014】タッキファイヤーとしては公知の例えば、ロジンまたはその誘導体、テルペン樹脂とその誘導体、炭素数5~9の石油分解留分から誘導された石油樹脂、ジシクロペンタジエン樹脂、クマロンーインデン樹脂、ケトン樹脂、キシレン樹脂、アクリルオノゴマー樹脂、ポリエステルオリゴマー樹脂等があり、その他としてポリ乳酸以外の公知の生分解性オリゴマーも挙げられ、一般的には常温で固体又は半固体または液状の数平均分子量が高くとも数千以下、好ましくは5,000以下の低分子量の前記樹脂等が挙げられる。前記ポリ乳酸以外の公知の生分解性樹脂オリゴマーとは、例えば3-ヒドロキシブチリックアシッドや3-ヒドロキシバレリックアシッド等のオリゴマーやその共重合オリゴマー、更にはε-カプロラク톤の開環オリゴマー樹脂等が挙げられる。タッキファイヤーとして特に好ましくは、ロジンエステル及びまたはテルペンフェノール樹脂が挙げられ、その使用割合は20~70重量%の範囲であり、単独または低分子ポリ乳酸樹脂と併用した合計割合で、前記範囲とする態様がよい。本発明のホットメルト接着剤では前記態様の組成物に更に、天然ワックス、エステルアミドワックス、ポリエステルワックスから選ばれた少なくとも1種のワックス成分及びまたはは0.1~50重量%の範囲で、好ましく1~30重量%の範囲で含有させた態様は、本発明のホットメルト接着剤の接着セット時間や可撓性が改善出来る事、適度な撥水特性の付与等の効果が発揮される事から好ましい。ポリ乳酸の相溶化可塑剤とは以下の物が代表的な例であるが前記したベースポリマー樹脂の相溶化可塑剤をも包含する物と定義する。例えばポリ乳酸の相溶化可塑剤として、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソデシルフタレートで代表されるジアルキルフタレート系可塑剤、ジオクチルアジベートで代表されるジアルキルアジベート系可塑剤、グリセリントリアセテート、ネオペンチルジアセテートで代表されるジまたはトリアセテート系可塑剤が挙げられる。またクエン酸やアジピン酸などの有

機酸から誘導されるsp値(ソルビリティーパラメーター値)が8~9.5の範囲のポリエステル系可塑剤や、植物油のエステル系可塑剤なども良い例である。特に好ましくは、ポリ乳酸樹脂と極めて良好な相溶性の性質を示す物として、グリセリントリアセテート系可塑剤、植物油のエステル系可塑剤があげられる。

【0015】本発明のホットメルト接着剤組成物には必要に応じて以下の添加剤を予め含有または使用(接着使用時)直前に含有させる事が出来る。その添加剤としては、公知の以下、耐候性調節剤、無機物などの充填剤・顔料、染料、熱安定性助剤、界面活性剤、加水分解性助触媒、有機物を食べる微生物や菌類などが挙げられ、またそれらの添加剤の本来の作用効果を経時で発現させる目的であらかじめ何等かの化合物で一部固定またはカプセル化(マスキングを含む)した物で有って良い。本発明のホットメルト接着剤組成物の調整加工方法や最終的な形態には特に制約は無く、一般的な製造方法としては公知の方法を採用する事で良く、例えば熔融攪拌釜やニーダー釜などの混練または攪拌溶解槽を介して各成分樹脂を加熱溶解させる事で良い。またその取り出し加工形態としては、例えばベレットやブロック、粉体、フィルム、スティック等の態様が、更にその前記加工製品を使用時まで安定的に保存する加工包装方法は何等制約は無く、公知の包装態様を使用して良い。包装容器や搬送方法等には限定は無い。要は本発明のホットメルト接着剤組成物の性質であるアルカリ水崩壊性や微生物分解性の性質に応じて適宜製品態様を決定する事で良い。本発明のホットメルト接着剤組成物を用いた主たる被接着対象物には特に限定は無いが、生分解性プラスチックをはじめ、金属、石材、陶磁器、ガラス、コンクリート、石膏、セラミックス等の無機物、木材、紙、布、不織布、プラスチック類等が挙げられ、それらの各種生活必需品や工業用必需品を対象とする事で良い。本発明の主たる目的からは、リサイクル適性の要請が強い紙類やアルミやガラスや生分解性プラスチックは好ましい接着対象例である。

【0016】生分解性プラスチックとは、自然界に存在する微生物特に菌類によって崩壊する事が認められるプラスチックの事で、特に限定は無いが、以下に記載の物質がすでに知られており、好ましい例である。例としてポリ乳酸、乳酸とその他のヒドロキシカルボン酸から誘導されたコポリマー樹脂、3-ヒドロキシブチリックアシッドと3-ヒドロキシバレリックアシッドとのコポリマー樹脂、ポリカプロラクトン樹脂、デンプンをブレンド変性した工業用プラスチック等が挙げられる。本発明のホットメルト接着剤組成物は前記した接着剤としての用途の他、塗料、トナーやインク等の色材(感熱色材用バイダー用途)などに使用することもできる。

【0017】

【実施例】以下に本発明の実施例を記載するが特に本発

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

明を制約するものではない。また例中記載の%及び部とはそれぞれ重量%、重量部を表す。また表中記載の常態接着強度項に記載の各記号はそれぞれ以下の特性を表す。

記号◎：剪断剥離強度が紙の材破であるか、または5 Kg/cm<sup>2</sup>以上。

○：剪断剥離強度が紙の材破確率が10～50%程度か、または2～5 Kg/cm<sup>2</sup>の範囲。

△：剪断剥離強度が紙の極く薄い表層材破であるか、または2 Kg/cm<sup>2</sup>以下の場合。

実施例1. L-乳酸とD-乳酸の同量に対し触媒として錫粉末の0.3%とラウリルアルコールの0.06%を仕込、キシレン溶剤下、窒素気流中、水の共沸温度140℃で50時間脱水縮重合を行ない、最終的に脱溶剤と脱触媒・濾過して重量平均分子量4.6万のLD型高分子ポリ乳酸(熱可塑性樹脂-A)を得た。また別個に、LD(1:1)混合乳酸と乳酸メチルを仕込、内温150℃/減圧下3時間脱水縮重合して両末端がメチルエステル基で封鎖された重量平均分子量2,200の低分子ポリ乳酸(粘着付与剤-a)を得た。その熱可塑性樹脂-Aの50部と粘着付与剤-aの50部とからなるホットメルト接着剤(イ)の180～200℃溶融粘度は約1～3万センチポイズの範囲の透明無色の組成物であった。なお、このホットメルト接着剤(イ)の190℃/24時間放置後の溶融粘度変化は10%以内と安定であった。このホットメルト接着剤(イ)を190℃に調整されたホットメルトハンドガン「ニューメルター90型」にて、表-1記載の接着を行なった。またホットメルトハンドガン「ニューメルター90型」やノードソンのホットメルトアブリケーター「モデル2300」及びメルテックス社のホットメルトアブリケーター「PS250」等で行なったビードまたは面状またはスプレーなどの塗布・吐出作業性試験では任意の量をスムーズに塗布または吐出出来、アブリケーター特性に富む接着剤であった。またホットメルト接着剤(イ)単独の生分解性とアルカリ水加水分解の試験結果も合わせて表-1に記載した。

【0018】実施例2. L-ラクタイド1.5モル(216部)に対しオクタン酸第一スズの0.01部とステアリルアルコールの0.005部を仕込、窒素気流中、185℃以内の温度で開環重合を行なって重量平均分子量10.3万のL型高分子ポリ乳酸(熱可塑性樹脂-B)を得た。その熱可塑性樹脂-Bの40部と、実施例1で得た粘着付与剤-aの60部とからなるホットメルト接着剤(ロ)の180～200℃溶融粘度は、約2～5万センチポイズの範囲の透明無色の組成物であった。なおこのホットメルト接着剤(ロ)の190℃/24時間放置後の溶融粘度変化は、10%以内と安定であった。このホットメルト接着剤(ロ)を190℃に調整されたホットメルトハンドガン「ニューメルター90型」

にて、表-1記載の接着を行なった。またホットメルト接着剤(ロ)の実施例1と同様な塗布・吐出作業性試験の結果は良好であった。またホットメルト接着剤(ロ)単独の生分解性とアルカリ水加水分解の試験結果も合わせて表-1に記載した。

実施例3～5. L-ラクタイド1.5モル(216部)の替りに、L-ラクタイド108部とヒドロキシカルボン酸の108部とした以外は実施例2と同様にしてL-ラクタイドとヒドロキシカルボン酸のコポリマーであるL型高分子ポリ乳酸(熱可塑性樹脂-C, D, E)を得た。ヒドロキシカルボン酸がD-ラクタイドの場合を実施例3、生成物は重量平均分子量が10万のL型高分子ポリ乳酸(熱可塑性樹脂-C)、ヒドロキシカルボン酸がグリコライドの場合を実施例4、生成物は重量平均分子量が11万のL型高分子ポリ乳酸(熱可塑性樹脂-D)、ヒドロキシカルボン酸がε-カプロラクタムの場合を実施例5、生成物は重量平均分子量が11万のL型高分子ポリ乳酸(熱可塑性樹脂-E)。また別個に、実施例1で示したと同様にしてL-乳酸と乳酸ブチルから両末端がブチルエステル基で封鎖された酸価が0.1以下の重量平均分子量3,500の低分子ポリ乳酸(粘着付与剤-b)を得た。その熱可塑性樹脂-Cの40部と粘着付与剤-bの60部とからなるホットメルト接着剤(ハ)、熱可塑性樹脂-Dの40部と粘着付与剤-bの40部と同じく粘着付与剤として透明ロジンエステルである荒川化学社商品KE-311の10部、ワックスとしてカルナバワックスの10部からなるホットメルト接着剤(ニ)、熱可塑性樹脂-Eの40部と粘着付与剤-bの40部と同じく粘着付与剤としてテルペンフェノール樹脂であるヤスハラケミカル社商品YSポリスターT-115の10部、ワックスとして蜜ロウワックスの10部からなるホットメルト接着剤(ホ)、のそれぞれの180～200℃溶融粘度は総じて約7000センチポイズ～3.5万センチポイズの範囲の組成物であった。なお、このホットメルト接着剤(ハ、ニ、ホ)の190℃/24時間放置後の溶融粘度変化は全て10%以内と熱安定に富む接着剤組成物であった。このホットメルト接着剤(ハ、ニ、ホ)を190℃に調整されたホットメルトハンドガン「ニューメルター90型」にて、表-1記載の接着をそれぞれ行なった。またホットメルト接着剤(ハ、ニ、ホ)単独の生分解性とアルカリ水加水分解の試験結果も合わせて表-2に記載した。

【0019】実施例6～9. LD-混合(1:1)乳酸に対し触媒として錫粉末の0.3%を仕込、不活性溶剤の存在下、窒素気流中、内温155℃の温度で減圧脱水縮重合を30時間行ない、濾過して重量平均分子量7万のLD型ポリ乳酸を得た。実施例6では、そのポリ乳酸溶液にポリ乳酸の0.5モル当量に相当する2,4-トリレンジイソシアナートを作用させて、グリセリントリアセテートを10%を含む分子量が約14万の熱可塑性

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

高分子のウレタン化ポリ乳酸樹脂-Fを得た。実施例7では、そのポリ乳酸溶液にポリ乳酸の0.5モル当量に相当するエチレングリコールジグリシジルエーテルを高温で20時間作用させて、グリセリントリアセテートを10%を含む、分子量が約14万の熱可塑性高分子のエポキシ変性ポリ乳酸樹脂-Gを得た。実施例8では、そのポリ乳酸溶液にポリ乳酸の0.5モル当量に相当するエチレングリコールを作用させて、最終的にグリセリントリアセテートを10%を含む、分子量が約14万の熱可塑性高分子のエチレングリコールでエステル化されたエステル化ポリ乳酸樹脂-Hを得た。また別個に、LD-混合(1:1)乳酸を仕込、無触媒下、窒素気流中、180℃の温度で減圧脱水縮重合を2~3時間行ない、重量平均分子量1300の低分子LD型ポリ乳酸を得た。さらにその低分子ポリ乳酸に対し同モル等量の、実施例6ではイソシアナートトリエトキシシランを、実施例7では乳酸エチルを、実施例8では0.5モル等量のキシリレンジイソシアナートをそれぞれ作用させて実施例記載順に低分子シリル化ポリ乳酸(粘着付与材-c)、低分子末端エステル化ポリ乳酸(粘着付与材-d)、低分子ウレタン化ポリ乳酸(粘着付与材-e)を得た。熱可塑性樹脂-Fの25部と粘着付与剤-c 30部と粘着付与剤-dの30部とトリアセチン可塑化剤の10部とカルナバ天然ワックスの5部とからなるホットメルト接着剤組成物(へ)を作成した。このホットメルト接着剤組成物(へ)は190℃の熔融粘度が約1.7万センチボイズを示し、接着特性および単独での生分解性とアルカリ水加水分解の試験結果は表-2に記載した。また、熱可塑性樹脂-F、G、H、粘着付与剤-c、d、eとから、表-3記載のホットメルト接着剤(ト〜ル)を得た。なお、このホットメルト接着剤(ト、チ、リ、ヌ、ル)のそれぞれの190℃/24時間放置後の熔融粘度変化は全て10%以内と熱安定に富む接着剤組成物であった。

【0020】実施例9. L-乳酸とD-乳酸の同量に対し触媒として錫粉末の0.35%を使用し、アニソール溶剤下、窒素気流中、水の共沸温度154℃の温度で脱水縮重合を行ない、最終的に脱溶剤・濾過して重量平均分子量15万のLD型高分子ポリ乳酸を得、更にそのポリ乳酸に対し0.5モル当量に相当する純粋なビスフェノールAのジグリシジルエーテルを作用させて重量平均分子量28万のLD型高分子エポキシ変性ポリ乳酸(熱

可塑性樹脂-I)を得た。また別個に、LD(1:1)混合乳酸からラクタイドである環状乳酸(粘着付与剤-f)を得た。その熱可塑性樹脂-I、粘着付与剤-f、タッキファイヤー、ベースポリマーと実施例7で得た粘着付与剤-dとから、表-4記載のホットメルト接着剤(ヲ〜ヨ)を調整した。このホットメルト接着剤(ヲ〜ヨ)の190℃/24時間放置後の熔融粘度変化は10%以内と安定であった。このホットメルト接着剤(ヲ〜ヨ)を190℃に調整されたホットメルトハンドガン「ニューメルター90型」にて、接着試験を行なった結果を合せて表-4に記載した。またホットメルト接着剤(ヲ〜ヨ)単独の生分解性とアルカリ水加水分解の試験結果も合せて表-4に記載した。

比較例1. ベースポリマーとしてエチレン-酢酸ビニルコポリマーである商品名「エバフレックス#220」(MI値:400、28%酢酸ビニル含有)の40部と、タッキファイヤーとして荒川化学社製品「ロジンエステルガムH」の40部、75℃パラフィンワックスの20部からなる180℃熔融粘度が1,700センチボイズのホットメルト接着剤組成物(X-1)を得た。このホットメルト接着剤組成物(X-1)を用いた接着特性及び単独の生分解性とアルカリ水加水分解の試験結果も合せて表-1に記載した。

比較例2. ベースポリマーとしてスチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロックコポリマーであるシェル化学製品、商品名「クレイトンG-1652」の10部およびエチレン-エチルアクリレート樹脂である商品名「エバフレックスA-703」の30部と、タッキファイヤーとしてロジンエステルである荒川化学商品名「スーパーエステルA-115」の20部及びテルベン樹脂であるヤスハラケミカル社製品、商品名YSレジンTO-115の20部、ポリエチレンワックスとして商品名ネオワックスLの10部、可塑化剤として液状ポリブテンである日本石油商品「ポリブテンHV-300」の10部からなる180℃熔融粘度が約1万センチボイズのホットメルト接着剤組成物(X-2)を得た。このホットメルト接着剤組成物(X-2)を用いた接着特性及び単独の生分解性とアルカリ水加水分解の試験結果も合せて表-2に記載した。

【0021】

【表1】

10

20

30

40

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



表-1

本発明の例

比較例

項 目		ホットメルト接着剤 イ	ホットメルト接着剤 ロ	ホットメルト接着剤 X-1
紙タック/紙タック	常態接着強度 Tピール剝離	◎ 紙材破	◎ 紙材破	◎ 紙材破
ポリ乳酸フィルム*3 同士(100μ)	常態接着強度 Tピール剝離	◎ 凝集破壊	◎ 凝集破壊	△ 界面破壊
*-1	重量減 生分解(土壌分解)特性 少率%	18%	13%	0%
*-2(0.5N苛性ソーダ水浸漬) アルカリ水崩壊率%, 60℃/2hrs 5×5×100μフィルムにて		L, D乳酸塩 を生成。 100%分解	L, D乳酸塩 を生成。 100%分解	フィルムの形 変化なし。 1%未満

記号の説明 \*-1; 5×5×100μフィルムに加工されたホットメルト接着剤組成物を  
用いて、2ヶ月間土壌中に埋めた時の重量減少率。

\*-2; 5×5×100μフィルムに加工されたホットメルト接着剤組成物を  
0.5Nの苛性ソーダ水に60℃/2時間浸漬後の重量減少率。

\*-3; 重量平均分子量13.5万のL-ポリ乳酸成型フィルム

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

表-2

## 本 発 明 の 例

## 比較例

項 目		ホットメルト ハ	ホットメルト ニ	ホットメルト ホ	ホットメルト ヘ	ホットメルト X-2
紙タンポール/ 紙タンポール	常態接着強度 Tピール剝離	◎ 紙材破	◎ 紙材破	◎ 紙材破	◎ 紙材破	◎ 紙材破
バイオボール※-4 同士(100μ)	常態接着強度 Tピール剝離	○ 凝集破壊	○ 凝集破壊	◎ 凝集破壊	○ 凝集破壊	△ 界面破壊
※-5 生分解(土壌分解)特性 少率%	重量減	24%	19%	18%	18%	0%
※-6 (0.5N苛性ソーダ水浸漬) アルカリ水崩壊率%, 60℃/2hrs 5×5×100μフィルムにて		100%	80%	80%	80%	0%

記号の説明 ※-4; バイオボール相当品(重量平均分子量7万の3-ヒドロキシブチリクアシッドと3-ヒドロキシバレリクアシッドの1:1コポリマー)成型フィルム

※-5; 5×5×100μフィルムに加工されたホットメルト接着剤組成物を、用いて、3ヶ月間土壌中に埋めた時の重量減少率。

※-6; 5×5×100μフィルムに加工されたホットメルト接着剤組成物を0.5Nの苛性ソーダ水に60℃/2時間浸漬後の水溶液中に溶出した重量変化率。

THIS PAGE RI ANK (11C0T0)

表-3

## 本発明の例

項 目		ポット ト	ポット チ	ポット リ	ポット 又	ポット ル
配合組成割合	熱可塑性樹脂 F	35部				20部
	"    G		25部			
	"    H			25部	20部	
	"    1			10部		
	"    2				20部	
	"    3					5部
	"    4					5部
	粘着付与材 c					50部
	"    d		50部		60部	
	"    e			65部		
	タキファイナ 1	50部	10部			
	タキファイナ 2					
	カルハリックス		10部			
	ポリビニルワックス	10部				
	可塑剤, トリアチン	5部	5部			20部
190℃熔融粘度		低粘度系	低粘度系	中粘度系	中粘度系	低粘度系
紙タニール/ 紙タニール	常態接着強度 Tピール剝離	◎ 紙材破	◎ 紙材破	◎ 紙材破	◎ 紙材破	◎ 紙材破
ハイドロセル 同士(100μ)	常態接着強度 Tピール剝離	◎ 凝集破壊	◎ 凝集破壊	○ 凝集破壊	○ 凝集破壊	○ 凝集破壊
※-5 生分解(土壌分解)特性 少率%	重量減	11%	16%	17%	16%	13%
※-6 (0.5N苛性ソーダ水浸漬) アルカリ水崩壊率%, 60℃/2Hrs 5×5×100μフィルムにて		35%	75%	90%	80%	70%

THIS PAGE BLANK (USPTO)

表-4

## 本 発 明 の 例

## 比較例

項 目		例1	例2	例3	例4	例5
配合組成割合	熱可塑性樹脂 I ヘキサリマー 5 " 6	70部	25部	20部 15部	35部	35部
	粘着付与材 f 粘着付与材 d タキファイヤ 3	30部	30部	20部 20部 10部	20部 30部	50部
	塞ロウワックス エステルワックス		10部	5部		
	可塑剤,		35部	10部	15部	15部
190℃溶融粘度		中粘度系	低粘度系	中粘度系	中粘度系	中粘度系
紙タペー/紙タペー	常態接着強度 Tピール剝離	◎ 紙材破	◎ 紙材破	◎ 紙材破	◎ 紙材破	◎ 紙材破
紙タペー 4 同土(100μ)	常態接着強度 Tピール剝離	◎ 凝集破壊	◎ 凝集破壊	○ 凝集破壊	◎ 凝集破壊	○ 凝集破壊
*-5 生分解(土壌分解)特性 少量%	重量減	11%	16%	17%	16%	0%
*-6 (0.5N苛性ソーダ水浸漬) アルカリ水崩壊率%, 60℃/2Hrs 5×5×100μフィルムにて		35%	75%	90%	80%	0%

## 【0025】記号の説明

ベースポリマー1: アジピン酸とジブロピレングリコールから誘導された重量平均分子量が約10万のポリエステル樹脂。

ベースポリマー2: 180℃CM1値が200のダイマー酸とヘキサメチレンジアミンとから誘導されたポリアミド樹脂。

ベースポリマー3: ジメチルテレフタル酸と1, 4-ブタンジオールから誘導された分子量1200の両末端ヒドロキシル基のポリエステルオリゴマーに対し、ほぼ当モルのイソホロンジイソシアナートを反応させて得

た、重量平均分子量12万のポリエステルウレタン樹脂。

ベースポリマー4: 2%無水マレイン酸変性スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロックコポリマー(14%スチレン含有)樹脂。

ベースポリマー5: フタル酸とアジピン酸のモル比1:1に対しジブロピレングリコールとジエチレングリコールのモル比1:1を作用させて得た重量平均分子量が約8万のポリエステル樹脂。

ベースポリマー6: 分子量1万のポリカーボネートポリオール樹脂。

THIS PAGE BLANK (USPTO)



ポリエステルワックス；トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート（3-ペヘニン酸付加物である合成エステルワックス。

トリアセチン；グリセリントリアセテート。

タッキファイヤー1；ロジンエステル樹脂として荒川化学社の商品名「スーパーエステルA-115」を用いる。

タッキファイヤー2；低分子テルペン-ビスフェノールA共重合樹脂としてヤスハラケミカル社の商品名「YSポリスターT-2115」を用いる。

タッキファイヤー3；溶融粘度の項：低粘度とは190℃の溶融粘度が3万以下を、中粘度とは3～10万の範囲にある事を表す。

【0026】比較例3．表-4記載のホットメルト接着剤組成物（X-3）を用いたバイオボール素材接着物を土壤中に埋没投棄した場合、数カ月後、取り出して観察した結果、バイオボール素材は微生物で一部崩壊が進みボロボロの状態であったが、接着剤は全く変化が認められず、接着した形状がそのまま無変化で残存していた。また、ホットメルト接着剤組成物（X-3）を用いた紙ダンボール同士またはアルミ同士の接合物を、接着対象素材を痛めずに再剥離させようと加熱溶解させて自然に剥離させたが接着剤が凝集剥離するのみで不可であった。また同目的を大量の加熱トルエン溶剤中にしたして接着剤を溶解させて剥離を試みたが、紙素材の変形はある程度おさえられたが、素材中やその表面に接着剤が含浸・汚染する結果となり問題であった。また弱アルカリ水中での界面剥離を試みたが数時間浸漬しても何等剥離は起こらなかった。

実施例10．実施例1の項で得たホットメルト接着剤組成物（イ）を用いたバイオボール相当素材接着物を土壤中に埋没投棄した場合、数カ月後に取り出して観察した結果、バイオボール相当の素材を含み接着剤層は微生物で一部崩壊が進みボロボロの状態であった。また、ホットメルト接着剤組成物（イ）を用いたアルミまたはガラス同士の接合物を、接着対象素材を痛めずに再剥離させようと弱アルカリアンモニア水中での界面剥離を試みた所、短時間に剥離し最終的に接着剤は全て水和し、容易に接着対象素材を回収する事が出来た。剥離処理に要した前記処理水は最終的に全く人畜無害な乳酸塩を含む水溶液であり中和処理のみで廃水が可能であった。

【0027】実施例11．実施例6～9で得たホットメルト接着剤組成物（チ）を用いたバイオボール相当素材接着物を土壤中に埋没投棄した場合、数カ月後に取り出して観察した結果、バイオボール素材を含み接着剤層は微生物で一部崩壊が進みボロボロの状態であった。また、ホットメルト接着剤組成物（チ）を用いたアルミまたはガラス同士の接合物を、接着対象素材を痛めずに再剥離させようと30℃弱アルカリ苛性ソーダ水中での界面剥離を試みた所、10分以内で容易に剥離し、更に水

洗する事で素材界面が全く汚染のない無キズの接着対象素材を回収する事が出来た。

【0028】比較例4．無水マレイン酸とイソブチレンを共重合体のエチレンオキサイドの9モル付加物であるポリオキシエチレングリコールモノメチルエーテルのエステル化物を主成分とするホットメルト接着剤（X-4）の200ミクロンフィルムを用いてアルミ同士の接着を190℃加熱接着させた。この接合物を30℃弱アルカリ苛性ソーダ水溶液に20分浸漬した所、二枚のアルミ板は容易に剥離したが、その処理水はホットメルト接着剤（X-4）である前記エステル化物が単に水和している状態であり、そのままでは無公害処理水とはならず、廃水処理には複雑な中和析出濾過が必須であった。またホットメルト接着剤（X-4）の単独フィルムの土壌埋没試験3ヶ月の結果ではほとんど重量変化が観察されない結果であり、微生物分解性または生分解性の性質は無いホットメルトと推定された。

比較例5．実施例1の項で得た熱可塑性樹脂（A）と同様に得た重量平均分子量10万のポリ乳酸のみからなるホットメルト接着剤（X-5）では180℃溶融粘度が30万センチポイズ以上と著しく高く、ハンドガンや溶融タンク内蔵ホットメルトアブリケーターを介した吐出がほとんど不可であった。また、ホットメルト接着剤（X-5）を予め100ミクロンのフィルム化した状態で紙またはバイオボール相当素材同士の接着を試みたが、250℃と高温溶融圧締接着が必要であり、素材が変形・変色して問題であった。ホットメルト接着剤（X-5）を予め100ミクロンのフィルム化した接着剤の使用できる範囲は高温に耐える金属やセラミックスに限定され、汎用性に掛ける事が判明した。

比較例6．実施例1の項で得た粘着付与剤（a）のみからなるホットメルト接着剤（X-6）では190℃溶融粘度は極めて小さく、ハンドガンや溶融タンク内蔵ホットメルトアブリケーターを介した吐出は容易に可能であったが、その物自体の性質として脆く、紙などの素材を接着しても容易簡単に剥離してしまい実用強度を満足せず問題であった。特にポリ乳酸高分子フィルム成型物同士の接着ではわ0.3Kg以下のピール強度しか得られなかった。

【0029】

【発明の効果】本発明は比較例1～3に於いて明らかな様に従来公知のホットメルト組成物では全くアルカリ水崩壊性や微生物分解性の性質を発揮する事が出来ず、特に生分解性樹脂を接着対象とした場合は、そのまま自然界に投棄すると超期間分解する事なく存在し、公害の問題を発生する事が明らかである。比較例4はアルカリ水溶解型ホットメルトの例で有るが、リサイクル適性はある程度実現しているが生分解性の性質が無く、生分解性プラスチックの接着には全く適切な接着剤では無く無公害型とは言えない。更に比較例4、5でポリ乳酸の高分

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

子または低分子オリゴマーからそれぞれなるホットメルト接着剤を用いた場合で有るが、接着物性やアプリケーション特性等の点で問題が判明した。実施例1～9からは明らかに熱可塑性樹脂成分、と粘着付与剤成分のいずれか一方または両者が、ポリ乳酸を含み、系の熔融粘度が180～210℃で0.001～30万センチポイズの範囲に調整されたアルカリ水崩壊性または微生物分解性のホットメルト接着剤組成物であれば、接着剤を熔融させて所定の場所に任意に吐出または塗布する事で接着が可能な、リサイクル適性に富み、生分解性プラスチック10の接着に適したホットメルト接着剤組成物である事が判\*

\*明した。また、実施例10、11からは、再利用時にはアルカリ水浸漬の方法で容易に該接着剤を崩壊劣化させる事が出来、接合物界面を接着以前の状態に還元化出来る様な機能が発現された結果を得た。また同時に、生分解性プラスチックなどの接着物をそのまま廃棄した場合にはホットメルト接着剤を含めて全て易微生物分解性を発揮し、その分解成分は人体や自然界の生物に対し、毒性が全く無いか、もしくは環境に与える影響が極めて軽微である事も判明した。従って実施例の結果から、本発明の主目的に十分対応出来るホットメルト接着剤であると判断された。

---

フロントページの続き

(72)発明者 八城 賢一

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**